

LICHT-MATERIE WECHSELWIRKUNG AN DEPONIERTEN MOLEKÜLAGGREGATEN UND FREIEN SILBER-NANOPARTIKELN

DIPL. PHYS. HANNES HARTMANN

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Rostock

Universität
Rostock



Traditio et Innovatio



INSTITUT FÜR PHYSIK

Rostock, September 2016

BETREUER/IN: Prof. Dr. Sylvia Speller (Universität Rostock)
Prof. Dr. Karl-Heinz Meiwes-Broer (Universität Rostock)
Dr. Ingo Barke (Universität Rostock)

GUTACHTER/IN: Prof. Dr. Sylvia Speller (Universität Rostock)
Prof. Dr. Michael Bauer (Universität Kiel)

TAG DER EINREICHUNG: 30.09.2016

TAG DER VERTEIDIGUNG: 09.12.2016

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
2	GRUNDLAGEN	5
2.1	Plasmonen	5
2.1.1	Drude-Lorentz-Sommerfeld-Modell	5
2.1.2	Oberflächenplasmonen	7
2.1.3	Lokalisierte Plasmonen in Nanopartikeln	9
2.2	Beugung an Nanopartikeln	13
2.2.1	Mie-Theorie: Beugung an einer Kugel	13
2.2.2	Beugung an beliebigen 3D-Körpern	13
2.3	Porphyrine	16
2.3.1	Elektronische Struktur einzelner Moleküle	17
2.3.2	Elektronische Struktur von Dimeren und Molekülkristallen .	20
2.3.3	Struktur von Aggregaten	22
2.4	Photoemission	24
2.4.1	Zwei-Photonen Photoemission	25
2.4.2	Photoemissions-Elektronenmikroskopie (PEEM)	28
3	EXPERIMENTELLE METHODEN	31
3.1	Probenpräparation	31
3.1.1	Präparation von Molekülaggregaten	31
3.1.2	Erzeugung von Nanopartikeln	33
3.2	Streuexperimente am FLASH	33
3.3	Photoemissions-Elektronenmikroskopie Anlage	35
3.3.1	UHV PEEM-Anlage	35
3.3.2	Anregungsquellen für die Photoemission	37
4	FORM EINZELNER FREIER SILBER-NANOPARTIKEL	39
4.1	Datenaufnahme und -aufbereitung	39
4.2	Weitwinkel-Streuung	40
4.3	Morphologie von Silber-Nanopartikeln	41
4.4	Vergleich zwischen MSFT und FDTD	43
4.5	Spekuläre Reflexe	44
4.6	Zusammenfassung und Diskussion – Form von Nanopartikeln	45
5	PLASMONISCHE ANREGUNG: SILBER-STRUKTUREN	47
5.1	Oberflächenplasmonen	47
5.2	Photoelektronenspektroskopie	50

5.3	LOPR von Silber-Nanopartikeln	53
5.4	Zusammenfassung und Diskussion – Plasmonische Anregung	55
6	DEPONIERTER KUPFER-PORPHYRIN (CUTUP) AGGREGATE	57
6.1	Energieschema von CuTUP	57
6.1.1	Optische Untersuchungen an Monomeren und Aggregaten	58
6.1.2	Ionisationspotential	61
6.1.3	Zusammenfassung und Diskussion – Energieschema	67
6.2	Ortsaufgelöste Soret-Banden in Nanostrukturen	69
6.2.1	Soret-Band Anregung	69
6.2.2	Lokale Soret-Bande: Davydov-Aufspaltung	71
6.2.3	Morphologie und Struktur	75
6.2.4	Zusammenfassung und Diskussion – Soret-Band Aufspaltung	75
6.3	Dynamik langlebiger Zustände	78
6.3.1	Optische Methoden: Strahlende Übergänge	78
6.3.2	Photoemissions-Messungen: Dunkle Zustände	80
6.3.3	Zusammenfassung und Diskussion – Langlebige Zustände	83
6.4	Anregungsmechanismen bei kontinuierlicher Laserstrahlung	85
6.4.1	Anregung mit cw 405 nm und cw 266 nm	86
6.4.2	Anregung mit cw 266 nm und moduliertem cw 405 nm Laser	87
6.4.3	Zusammenfassung und Diskussion – kontinuierliche Laserstrahlung	89
6.5	Korrelation: Topographie versus Elektronenausbeute und Photonen- ausbeute	91
6.5.1	Zusammenfassung und Diskussion - Korrelation	94
7	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	97
A	ANHANG	101
	LITERATURVERZEICHNIS	129
	PUBLIKATIONEN	143
	PRÄSENTATIONEN	145

AKRONYME

1PPE	Ein-Photonen Photoemission
2PPE	Zwei-Photonen Photoemission
2PA	Zwei-Photonen Absorption
ACIS	Arc Cluster Ion Source
AFM	Rasterkraftmikroskop
CuTUP	Kupfer 5,10,15,20-tetraundecylporphyrin
CT	Ladungstransfer Zustände
cw	Dauerstrich (continuous wave)
DDA	Discrete Dipole Approximation
DLD	Delay Line Detector
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie (Electron Energy Loss Spectroscopy)
EEM	Anregungs-Emissions Matrix (Excitation-Emission Matrix)
EUV	Extrem Ultraviolettstrahlung
fcc	face centered cubic
FDTD	Finite-Difference Time-Domain method
FEL	Freie-Elektronen-Laser
FLASH	Freie-Elektronen-Laser Hamburg
FWHM	Halbwertsbreite
HOPG	hochorientiertes pyrolytisches Graphit
IEF	Gegenfeldanalysator (Imaging Energy Filter)
IP	Ionisationspotential

ISC	Intersystem Crossing
LEED	Beugung niederenergetischer Elektronen (Low Energy Electron Diffraction)
LOPP	lokalisierte Oberflächenplasmonen-Polariton
LOPR	lokalisierte Oberflächenplasmonen-Resonanz
LT-STM	Tiefemperatur Rastertunnelmikroskop
MC	Monte-Carlo Simulation
MCP	Mikrokanal Platte
mfW	mittlere freie Weglänge
MSFT	Multislice Fourier Transform method
ND Filter	Neutraldichtefilter
NP	Nanopartikel
nPPE	Multi-Photonen Photoemission
OPP	Oberflächenplasmonen-Polariton
OPR	Oberflächenplasmonen-Resonanz
PES	Photoemissionsspektroskopie
PEEM	Photoemissions-Elektronenmikroskopie
REMPI	Resonanzverstärkte Multiphotonenionisation (resonance enhanced multiphoton ionisation)
REMPI-ToF	Resonanzverstärkte Multiphotonenionisation mit Flugszeit-Massenspektrometrie (resonance enhanced multiphoton ionisation combined with time of flight mass spectrometry)
SHG	Generation der zweiten Harmonischen
TEM	Transmissions-Elektronenmikroskop
ToF-PEEM	Photoemissions-Elektronenmikroskop kombiniert mit einem Flugzeitspektrometer
THG	Generation der dritten Harmonischen
UHV	Ultrahochvakuum

UPS	Ultraviolett-Photoemissionsspektroskopie
UV	Ultraviolett
VUV	Vakuumultraviolettstrahlung
XRD	Röntgenbeugung
YAG	Yttrium-Aluminium-Granat

EINLEITUNG

Die erste Beschreibung des Sehprozesses geht auf Pythagoras (570 v.Chr. bis 495 v.Chr.) zurück, der das Sehen als „eine heiße Ausdünstung, die vom Auge zu dem Objekt strömt, infolge des Widerstandes, den sie bei dem Kalten findet, von den sichtbaren Gegenständen zurückgedrängt wird und so deren Empfindung zu dem Auge gelangen lässt.“[1] erklärt. Die zwar heute überholte Sehstrahltheorie erklärte auch damals schon das Sehen als ein Wechselspiel zwischen Licht und Materie. Diese grundlegende Annahme intensivierte sich im Laufe der Geschichte der Optik, angefangen von Euklid (ca. 300 v.Chr.), der das Reflexionsgesetz aufstellte und Ptolemäus (ca. 100 n.Chr. bis ca. 180 n.Chr.), der erstmalig die Lichtbrechung beschrieb. Die Licht-Materie Wechselwirkung ist eines der fundamentalsten Beziehungen, nicht nur in der Physik sondern in den gesamten Naturwissenschaften. Sie geht dabei weit über die Beschreibung der Optik hinaus und erklärt unter anderem, wie Pflanzen durch die Photosynthese Energie aus dem Sonnenlicht gewinnen. Die Auswirkungen dieser Wechselwirkung können nahezu überall in unserem täglichen Leben beobachtet werden. Einen großen Sprung erzielte die Forschung auf diesem Gebiet durch die Erklärung des Photoeffekts unter der Einbeziehung eines neuen Quasiteilchens – dem Lichtquant. Albert Einstein postulierte dieses in seiner Lichtquantenhypothese. Demzufolge wird Licht, als ein Strom von „in Raumpunkten lokalisierten Energiequanten, welche sich bewegen, ohne sich zu teilen, und nur als Ganze absorbiert und erzeugt werden können“[2], beschrieben. Einige Moleküle haben die Fähigkeit diese Lichtquanten sehr effizient zu absorbieren, wie die Kupfer-Phthalocyanine [3]. Dieser Farbstoff ist in der Industrie eines der Standard-Pigmente für die Farbe Blau und ist das meist verwendete Donatormaterial in organischen Solarzellen für diesen Farbbereich [4]. Aber nicht nur Moleküle zeigen dieses starke Absorptionsverhalten, sondern auch Nanopartikel. Schon im Mittelalter nutzten die Glasmacher die Eigenschaften von Gold, das eigentlich gelblich schimmert, aber in geringer Beimischung das Glas purpur-rot erscheinen lässt. Damals ahnten sie noch nicht, dass durch die thermische Behandlung des Glases Goldnanopartikel entstehen, die bis heute die Kirchenfenster in einem schillernden rot leuchten lassen [5]. Die physikalische Ursache liegt in der Anregung von Plasmonen in den Partikeln. Diese Ladungsschwingungen hängen von vielen Eigenschaften, wie der Form, der Größe und der Kopplung zwischen ihnen ab [6–8]. Nanopartikel können aber nicht nur untereinander koppeln, sondern auch mit anderen Molekülen wechselwirken [9]. Besonders effizient erfolgt eine solche Kopplung, wenn die Plasmonenresonanz mit einer Absorptionsbande der Moleküle übereinstimmt. Dies kommt z.B. bei der plasmonisch verstärkten Wasserstoffspaltung zum Einsatz [10–12].

Ein mögliches System, in der Kopplungen zwischen Molekülen und Nanopartikeln auftreten, bilden Porphyrine und Silber-Nanopartikel. Die am stärksten absorbierende Bande im sichtbaren Bereich wird bei den Porphyrinen Soret-Bande genannt und liegt, genau wie die Plasmonenresonanz von Silber-Nanopartikeln bei ≈ 400 nm. Um solche Kopplungen zukünftig lokal zu verstehen muss zunächst eine viel fundamentalere Frage geklärt werden: Wie reagieren einzelne Nanopartikel und molekulare Nanostrukturen auf die Bestrahlung mit Licht? Diese Schlüsselfrage soll anhand der vorliegenden Arbeit geklärt werden. Ein zentraler Punkt spielt dabei in beiden Systemen die Morphologie. Zusätzlich ist die orts aufgelöste Charakterisierung der energetischen Zustände der Moleküle von tragender Bedeutung, da so erst ein tiefgehendes Verständnis der Anregungsprozesse ermöglicht wird.

Die, in dieser Arbeit genutzten Untersuchungsmethoden beinhalten unter anderem: das Photoemissions-Elektronenmikroskop (PEEM), Beugungsexperimente mit einem Freien Elektronenlaser (FEL), die Fluoreszenzmikroskopie, die zeitaufgelöste optische Emissionsspektroskopie und die Rasterkraftmikroskopie (AFM). Nach einer Einführung in die theoretischen Grundlagen in Kapitel 2 werden in Kapitel 3 die Probenpräparation und die verschiedenen experimentellen Aufbauten vorgestellt. Daran schließen sich die experimentellen Ergebnisse an, die sich in die drei folgenden Thematiken aufspalten:

Form Einzelner Freier Silber-Nanopartikel

Silber-Nanopartikel sind in den letzten Jahrzehnten intensiv untersucht worden, wobei ein Fokus auf der Verschiebung der Plasmonenresonanz lag. Eine zentrale Eigenschaft ist in diesem Zusammenhang die Form der Nanopartikel. Zwar ist diese an deponierten Partikeln auf der Oberfläche bereits untersucht worden [13–16], jedoch hat auch die Wechselwirkung mit dem Substrat einen Einfluss auf die Form der Nanopartikel. Ein Ziel dieser Arbeit ist die erstmalige Bestimmung der Form von einzelnen Silber-Nanopartikeln im freien Flug durch Beugungsexperimente mit dem Freien Elektronen Laser in Hamburg (FLASH). Dabei stellt sich die Frage, ob es hierbei Unterschiede zu deponierten Nanopartikeln gibt. Die Experimente sind in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Möller (Technische Universität Berlin) durchgeführt worden und wurden theoretisch mit FDTD-Rechnungen (Finite-Difference Time-Domain method) aus der Arbeitsgruppe von Prof. Fennel (Universität Rostock) unterstützt. Diese Untersuchungen offenbaren eine von der Theorie nicht vorhergesagte Formenvielfalt in einem Größenbereich von ca. 100 – 200 nm [17]. Neben den zu erwartenden abgeschnittenen Oktaedern wurden auch Dekaedern, Ikosaedern und flache abgeschnittene Zwilling-Tetraeder beobachtet. Diese metastabilen Formen können als Relikt aus der Entstehungsphase der Nanopartikel angesehen werden. Zur Bestimmung der Formen aus den Beugungsbildern wird die sehr effiziente Multi-Ebenen Fourier Transformationsmethode (MSFT) verwendet und mit FDTD-Rechnungen verglichen.

Plasmonische Anregung von Silber-Strukturen

Sowohl Silber-Nanopartikel als auch Silberoberflächen werden hier in Hinblick auf zukünftige Experimente zur plasmonisch unterstützten Anregung von molekularen Aggregaten untersucht. Die unterschiedlichen Formen der Silber-Nanopartikel, die bei den Beugungsexperimenten bestimmt wurden, führen zu verschiedenen Plasmonenresonanzen. PEEM-Aufnahmen bieten die Möglichkeit mit einem durchstimmbaren Femtosekundenlaser Nanopartikel resonant anzuregen und mit einem zweiten Puls Photoelektronen zu erzeugen. Durch Variation der Anregungswellenlänge können so gezielt einzelne Nanopartikel in Resonanz gebracht werden und räumliche mit dem PEEM aufgelöst werden. Zudem können auch auf Oberflächen an Kanten Plasmonen angeregt werden, die anschließend auf dieser propagieren [18–21].

Charakterisierung deponierter Kupfer-Porphyrin (CuTUP) Aggregate

Das Kupfer 5,10,15,20-tetraundecylporphyrin (CuTUP) wird für die Untersuchungen auf Graphit und Silizium getropft und bildet anschließend beim Trocknungsprozess verästelte Aggregate im Nanometerbereich. Im Fokus steht die Untersuchung verschiedener optischer Anregungsmechanismen in den Aggregaten und der Einfluss der Morphologie auf diese. Dieses sind erste Schritte für die Ergründung von Exzitonen Migrationsprozessen und deren Abhängigkeit von der Morphologie und Umgebung. Dazu wird zunächst durch optische Messungen und mit PEEM ein Energieschema für das Monomer und die Aggregate erstellt. Dabei konnte in den Nano-Ästen mit dem PEEM eine ortsauflöste Davydov-Aufspaltung der Soret-Bande nachgewiesen werden. Durch deren polarisationsabhängige Anregungscharakteristik können Rückschlüsse auf die innere Struktur gewonnen werden, die zusätzlich durch AFM- und Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen unterstützt werden. Über die zeitaufgelöste optische Emissionsspektroskopie sind in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Lochbrunner (Universität Rostock) die Lebensdauern der Trip-Dublett und Trip-Quartett Zustände für das Monomer und das Aggregat bestimmt worden. Vergleichende PEEM-Untersuchungen zeigen zudem einen weiteren dunklen Zustand mit deutlich längeren Lebensdauern.

Insgesamt zeigt sich bei den nanostrukturierten Aggregaten ein zu den Monomeren, verändertes Energieschema und eine Abhängigkeit der Anregungsprozesse von der Morphologie und der inneren Struktur der Aggregate.

In diesem Kapitel werden die physikalischen Grundlagen der drei thematischen Schwerpunkte beschrieben: (i) Plasmonenanregung von Silberstrukturen und Silber-Nanopartikeln, (ii) Beugungsexperimente an Silber-Nanopartikeln und (iii) Dynamik und elektronischer Aufbau von CuTUP (Kupfer 5,10,15,20-tetraundecylporphyrin). Zu Beginn steht die Licht-Materie Wechselwirkung im Vordergrund. Diese ist einerseits bei der Erzeugung von Plasmonen an metallischen Oberflächen und in Nanopartikeln und andererseits bei der Beugung von Licht an Nanopartikeln von Interesse. Es schließt sich ein Unterkapitel zu den Porphyrinen an, in dem der Fokus auf den Modellen zur Beschreibung des elektronischen Aufbaus liegt. Des Weiteren wird der Einfluss der Aggregation auf die elektronische Konfiguration untersucht. Eine zentrale Untersuchungsmethode ist dabei die Photoemissions-Elektronenmikroskopie, dem sich das letzte Unterkapitel widmet. Zudem werden hier die Grundlagen der Photoemission, der Multi-Photonen Photoemission und der Photoemission bei angeregten Plasmonen erläutert.

2.1 *Plasmonen*

Plasmonen können durch elektromagnetische Felder angeregt werden und beschreiben Ladungsträgerszillationen, die z.B. an der Grenzschicht zwischen einem Metall und einem Dielektrikum entstehen. Erste Beobachtungen reichen bis ins Jahr 1902 zu Wood zurück [22, 23]. So reduziert sich in einem Nanopartikel die Plasmonenschwingung räumlich auf das Partikel, wodurch ein lokalisiertes Oberflächenplasmonen-Polariton (LOPP) angeregt wird. In diesem Kapitel werden die Grundlagen zu Oberflächenplasmonen-Polaritonen (OPP) und LOPP beschrieben. Dabei wird zunächst das Drude-Lorentz-Sommerfeld-Modell, als klassischer Ansatz für das Auftreten von Plasmonen im Metall, vorgestellt. Diese Grundlagen bilden die Basis für die Interpretation von lokalen Oberflächenplasmonen-Resonanzen (LOPR) in Silber-Nanopartikeln und OPP in Silber-Nanostrukturen in Kapitel 5. Die Argumentation dieses Kapitels folgt den Büchern von Kreibitz [24], Maier [25] und Homola [23].

2.1.1 *Drude-Lorentz-Sommerfeld-Modell*

Metalle können als Elektronengas beschrieben werden, wenn sie frei bewegliche Elektronen im Leitungsband besitzen. Dieses trifft unter anderem für die Alkali-Metalle

zu. Sie besitzen ein gefülltes Valenzband und ein teilweise besetztes Leitungsband. Der Einfluss einer elektromagnetischen Welle auf das Metall wird durch die frequenzabhängige dielektrische Funktion $\epsilon(\omega)$ beschrieben. Bei den Alkali-Metallen ist $\epsilon(\omega)$ hauptsächlich durch Übergänge im Leitungsband dominiert. In diesem Fall können die optischen Eigenschaften für das Elektronengas durch das Drude-Lorentz-Sommerfeld-Modell angenähert werden. Dieses Modell geht von einem positiv geladenen Ionenrumpfgitter mit einem frei beweglichen negativen Elektronengas aus, wobei die Reaktion des Metalls auf ein äußeres elektrisches Feld zunächst nur auf ein frei bewegliches Leitungselektron angewendet wird. Die makroskopische Antwort ergibt sich dann durch die Multiplikation dieses Effekts von allen Elektronen des Metalls. Damit herrscht eine starke Kopplung zwischen den Elektronen, die zu einer kollektiven Bewegung führt. Hier wird nur der Einfluss des elektrischen Feldes ohne lokale Feldkorrekturen betrachtet. Es kann eine Bewegungsgleichung der freien Elektronen unter einem äußeren harmonisch oszillierenden elektrostatischen Feld $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$ aufgestellt werden:

$$m_e \frac{\partial^2 \mathbf{r}}{\partial t^2} + m_e \Gamma \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} = e \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}. \quad (2.1)$$

Hier ist m_e die Masse des Elektrons, e die Elementarladung und Γ eine phänomenologische Dämpfungskonstante. Die Lösung der Differentialgleichung lautet:

$$\mathbf{r}(t) = \frac{e}{m_e(\omega^2 + i\Gamma\omega)} \mathbf{E}(t). \quad (2.2)$$

Mit dieser Lösung folgt für das induzierte Dipol des freien Elektrons $\mathbf{p} = e\mathbf{r}$. Die Polarisation \mathbf{P} ergibt sich über die Elektronendichte n_e aus $\mathbf{P} = n_e \mathbf{p}$. Zur Einfachheit wird ein isotropes Medium angenommen, so dass $\mathbf{P} \parallel \mathbf{E}$. Über die Maxwell-Gleichung für die dielektrische Verschiebung \mathbf{D} :

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon_0 \epsilon \mathbf{E} \quad (2.3)$$

wird ein Zusammenhang zwischen der Polarisation, dem äußeren elektrischen Feld und der dielektrischen Funktion hergestellt. Aus den Beziehungen 2.2 und 2.3 ergibt sich die dielektrische Funktion zu

$$\epsilon_D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} + i \frac{\omega_p^2 \Gamma}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)}, \quad (2.4)$$

mit der Drude Plasmafrequenz:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}}. \quad (2.5)$$

Die Konstante Γ beschreibt die mittlere Streurrate der Elektronen und wird durch die mittlere freie Weglänge und die mittlere Geschwindigkeit der Elektronen beschrieben. Wird die Streurrate vernachlässigt ($\omega \gg \Gamma$), ergibt sich für die dielektrische Funktion $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$:

$$\epsilon_1(\omega) \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad \epsilon_2(\omega) \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \Gamma. \quad (2.6)$$

Im Fall von $\epsilon_1(\omega) = 0$ ist ω gleich der Plasmafrequenz und wird als Volumenplasmonenfrequenz bezeichnet. Diese lässt sich z.B. in einem Metall mit der Elektronenenergie-Verlustspektroskopie (EELS) nachweisen [26].

Das Drude-Lorentz-Sommerfeld-Modell ist in guter Übereinstimmung mit den optischen Eigenschaften von Metallen im Infrarotbereich. Bei höheren Energien treten Abweichungen, z.B. durch Interband-Übergänge auf [27]. Dabei werden energetisch tiefer liegende Elektronen, z.B. aus den d-Bändern bei Edelmetallen, ins Leitungsband angeregt. Weitere Details für Silber sind unter Kapitel 2.1.3 zu finden.

Im Folgenden werden Plasmonen an der Grenzschicht des Metalls betrachtet, sogenannte Oberflächenplasmonen.

2.1.2 Oberflächenplasmonen

Oberflächenplasmonen-Polaritonen (OPP) sind elektromagnetische Anregungen, die z.B. an der Grenzschicht zwischen einem Metall und einem Dielektrikum propagieren. Die OPP können orts aufgelöst mit der Photoemissions-Elektronenmikroskopie (PEEM) visualisiert werden und sind in Kapitel 5 dargestellt. Im Folgenden wird die Dispersionsrelation für OPP hergeleitet. Die Herleitung folgt den Ausführungen von Maier: *Plasmonics: Fundamentals and Applications* [25].

Ausgehend von den Maxwell'schen Gleichungen kann die homogene Wellengleichung, die in Abwesenheit von elektrischen Ladungen und Stromdichten gilt, aufgestellt werden:

$$\Delta \mathbf{E} - \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0. \quad (2.7)$$

Diese kann unter Annahme einer harmonischen Zeitabhängigkeit des elektrischen Feldes $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{r})e^{-i\omega t}$ in die Helmholtz-Gleichung überführt werden:

$$\Delta \mathbf{E} + k_0^2 \epsilon \mathbf{E} = 0. \quad (2.8)$$

Der Wellenvektor der propagierenden Welle im Vakuum ist $k_0 = \frac{\omega}{c}$. Es wird eine ebene Grenzschicht zwischen dem Dielektrikum und dem Metall betrachtet, mit der dielektrischen Funktionen ϵ_m für das Metall bei $z < 0$ und ϵ_d für das Dielektrikum bei $z > 0$. Die Helmholtz Gleichung lässt sich separat in den beiden Bereichen lösen. Es entstehen zwei Gruppen von selbst konsistenten Lösungen mit unterschiedlichen Polarisierungen der propagierenden Welle, die transversalen magnetischen Moden (TM oder p-polarisiert) und die transversalen elektrischen Moden (TE oder s-polarisiert). Um an einer Oberfläche eine propagierende Welle parallel zu dieser anzuregen, muss eine Feldkomponente senkrecht zur Oberfläche existieren. Damit können keine TE-Moden, sondern nur TM-Moden, angeregt werden [28]. Aus der Lösung der TM-Moden der Helmholtz Gleichung und durch die

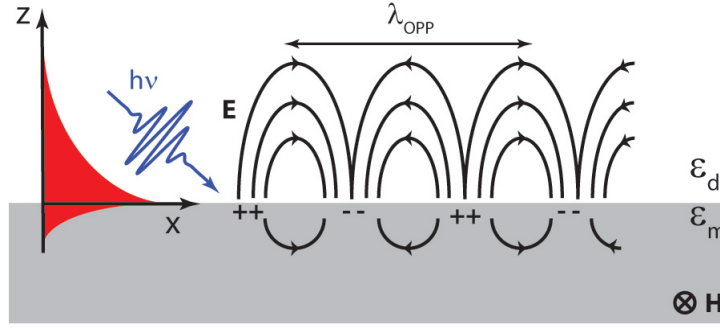


Abbildung 2.1: Oberflächenplasmonen-Polariton an der Grenzschicht zwischen einem Metall (ϵ_m) und einem Dielektrikum (ϵ_d). Die einfallende elektromagnetische Strahlung erzeugt eine Ladungsträgeroszillation, die in z-Richtung exponentiell abklingt (evaneszentes Feld) und sich damit nur nahe der Oberfläche befindet. Das OPP propagiert in x-Richtung.

Ausnutzung von Randbedingungen an der Grenzfläche ergibt sich die Plasmonen Dispersionsrelationen:

$$k_{OPP} = k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}} \quad (2.9)$$

$$k_{z_i} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_i^2}{\epsilon_m + \epsilon_d}}, \quad i = m, d, \quad (2.10)$$

mit dem Wellenvektor des Oberflächenplasmons $k_{OPP} = k_x = 2\pi/\lambda_{OPP}$. Der Wellenvektor k_{z_i} ist, wegen der Randbedingung $|\epsilon_m| > |\epsilon_d|$, imaginär. Die resultierende elektromagnetische Welle fällt exponentiell ab und wird evaneszentes Feld genannt (siehe Abb. 2.1). Das OPP ist durch die geringe Eindringtiefe stark an die Oberfläche gebunden.

In Ausbreitungsrichtung entlang der Oberfläche (x-Richtung) bewirkt der Imaginärteil der komplexen Wellenfunktion k_{OPP} eine Dämpfung, die das OPP abklingen lässt. Auf Silberoberflächen hat das OPP eine Reichweite von ca. $4\mu\text{m}$ bis $50\mu\text{m}$ [23].

Im Grenzfall großer k_{OPP} muss $|\epsilon_m + \epsilon_d| \rightarrow 0$ gelten. Weiterhin gilt im Drude-Lorentz-Sommerfeld-Modell unter vernachlässigbarer Dämpfung für den Realteil der dielektrische Funktion $\epsilon_m = 1 - \omega_p^2/\omega^2$, womit $\omega = \omega_p/\sqrt{1 + \epsilon_d}$ folgt. Für den Fall, dass Vakuum die Grenzschicht bildet, ergibt sich $\omega_{OPP} = \omega_p/\sqrt{2}$. Damit ist die Volumenplasmonen-Frequenz kleiner als die Oberflächenplasmonen-Frequenz. In Abb. 2.2 ist deutlich, dass die Lichtlinie $\omega = ck_x$ nie das OPP schneidet, wodurch eine direkte Anregung des OPP durch eine elektromagnetische Welle nicht möglich ist. Es entsteht stets eine Impulsdiskrepanz Δk_x zwischen den OPP und den Photonen. Die Ursache liegt in der Anregung der massereichen Elektronen durch

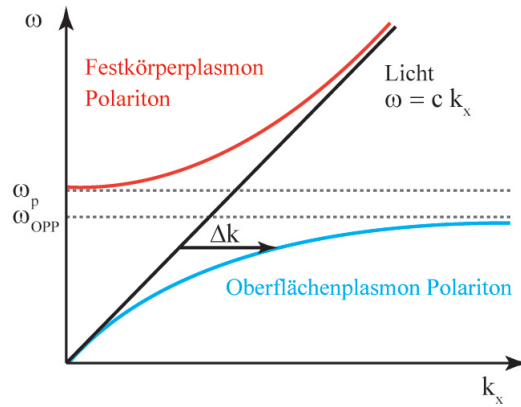


Abbildung 2.2: Plasmonen Dispersionsrelation für den Metall-Vakuum Übergang. Die Dispersionslinie der Oberflächenplasmonen-Polaritonen kreuzt nicht die des Lichts, wodurch eine direkte Anregung von Plasmonen mit Licht verhindert wird. Es entsteht stets eine Impulsdiskrepanz Δk_x , die jedoch durch Kanten, Störstellen etc. überwunden werden kann.

die OPP, die zu einer Steigung des Impulses führt. Die Impulsdiskrepanz kann z.B. durch Prismeneinkopplung, die durch das dielektrischen Medium eine Änderung der Lichtlinie $\omega = ck_x/n$ erzeugt, hervorgerufen werden. Überwunden wird diese auch durch Kanten, Störstellen, Nanopartikel, Gitterstrukturen oder alternativ durch Elektronenanregung (EELS).

2.1.3 Lokalisierte Plasmonen in Nanopartikeln

Für einen Nanopartikel, welches viel kleiner als die Anregungswellenlänge des Lichts ($R \ll \lambda$) ist, kann das elektrische Feld den Nanopartikel durchdringen. Das innere Feld führt zu einer Oszillation frei beweglicher Elektronen, wohingegen die positive Ladung als unbeweglich angenähert wird. Diese Ladungsverschiebung führt zu einer Polarisierung im Nanopartikel. Das interne Feld im Nanopartikel ergibt sich, unter Berücksichtigung der Randbedingung einer sphärischen Kugel, zu:

$$E_i = E_0 \frac{3\epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m}, \quad (2.11)$$

mit der dielektrischen Konstante ϵ_m des umgebenden Mediums. Die statische Polarisierbarkeit ist definiert als $p = \epsilon_m \alpha E_0$ und für die Kugel gilt:

$$\alpha = 4\pi\epsilon_0 R^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m}. \quad (2.12)$$

Im quasi-statischen Bereich wird die Zeit-, aber nicht die Ortsabhängigkeit des elektromagnetischen Feldes berücksichtigt. Das interne Feld und die Polarisierbar-

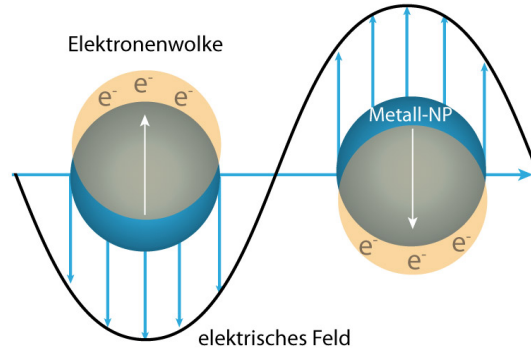


Abbildung 2.3: Durch ein äußeres elektromagnetische Feld wird eine kollektive Schwingung der Elektronen im metallischen Nanopartikel angeregt. In erster Näherung kann dieses über einen Dipol beschrieben werden.

keit zeigen eine Resonanz bei $\epsilon = -2\epsilon_m$. Für ein freies Elektronengas folgt damit aus Gl. 2.6:

$$\omega_{LOPR} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2\epsilon_m}}. \quad (2.13)$$

Es zeigt sich, dass in einem Nanopartikel, im Gegensatz zum Festkörper, durch Licht oszillierende Elektronen angeregt werden können. Im einfachsten Bild entsteht ein Dipol wie in Abb. 2.3.

Im Größenbereich zwischen 10 nm und 100 nm gilt die eben beschriebene quasistatische Näherung nicht. Hier treten zunehmend extrinsische Größeneffekte auf, z.B. durch Retardierung des Feldes entlang des Nanopartikels. Eine erweiterte Theorie wurde von Mie (1908) vorgeschlagen [29]. Die Mie-Theorie gibt die Lösung der Maxwell-Gleichungen für eine Kugel unter der Annahme eines externen elektromagnetischen Feldes an (Kapitel 2.2.1). Diese beschreibt unter anderem auch das Auftreten von Multi-Moden im Nanopartikel und löst sich damit vom einfachen Dipol-Bild aus Abb. 2.3. Für kleine Partikel unter 10 nm müssen intrinsische Effekte mit einer größenabhängigen dielektrischen Funktion $\epsilon(\omega, R)$ berücksichtigt werden. Intrinsische Effekte haben vielerlei Ursachen, wie z.B. die Änderung der atomaren Struktur von Clustern beim Übergang von fcc zu einer Ikosaeder-Struktur.

Das optische Verhalten von Nanopartikeln wird heute vor allem numerisch mit DDA (*Discrete Dipole Approximation*) oder FDTD (*Finite-Difference Time-Domain method*) behandelt. DDA basiert auf einem Gitter von Dipolen, die durch ein äußeres Feld induziert werden und mit anderen Dipolen koppeln können. Die FDTD löst hingegen die Maxwell-Gleichungen in einem dreidimensionalen Gitter unter Berücksichtigung der optischen Eigenschaften des Materials.

Die LOPR hängt von zahlreichen physikalischen Eigenschaften des Nanopartikels ab (siehe Abb. 2.4):

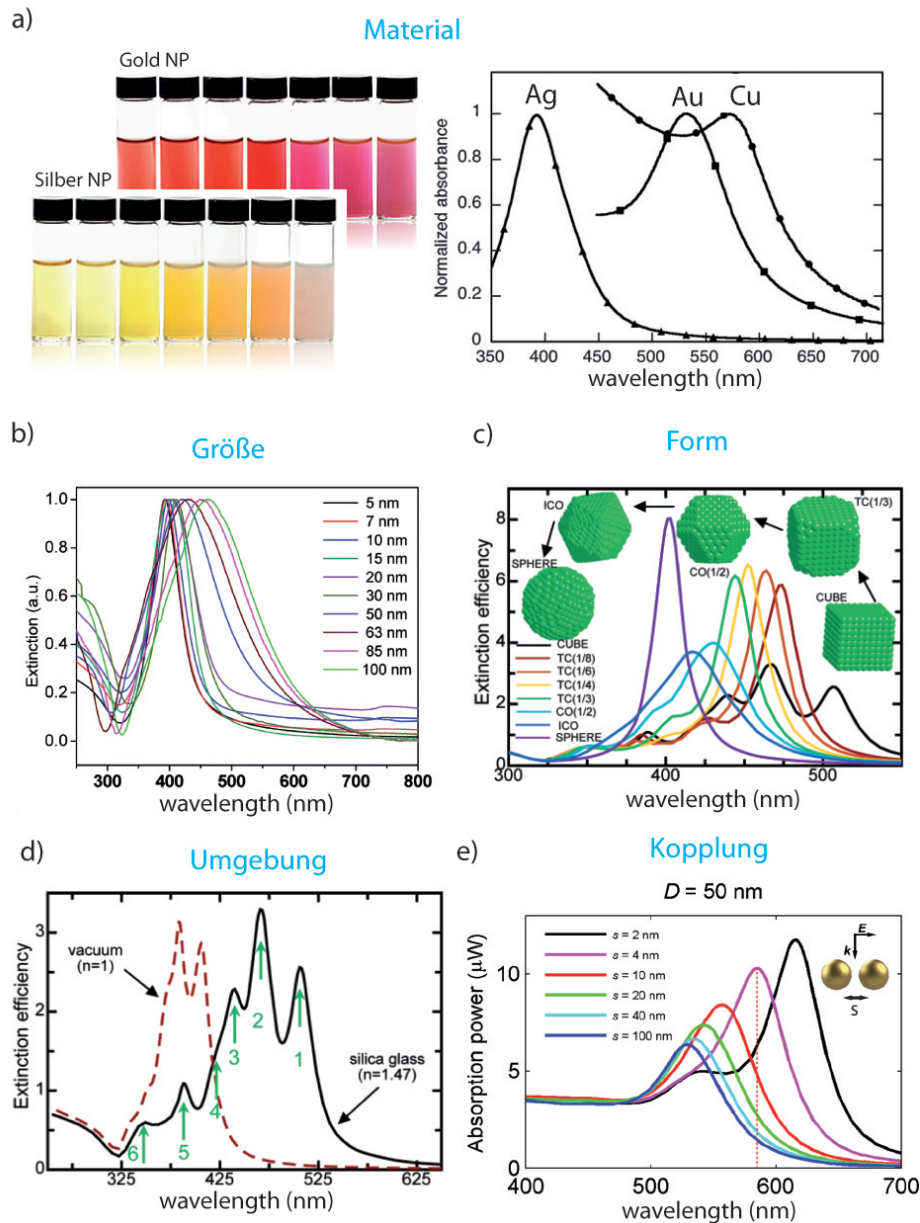


Abbildung 2.4: Einfluss verschiedenen physikalischen Eigenschaften auf die Plasmonenresonanz von Nanopartikeln. Einfluss a) des Materials (links [30], rechts [31]), b) der Größe von Silberpartikeln [7], c) der Form von Silberpartikeln [6], d) der Umgebung auf Silberpartikel [6] und e) der Kopplung zwischen zwei Gold Nanopartikeln [8].

Material

Alkali-Metalle können gut über das freie Elektronengas beschrieben werden. Bei Edelmetallen wie Silber trifft dieses nicht mehr zu. Die Lage der Plasmonenresonanz wird bei Silber maßgeblich durch den Interband-Übergang vom 4d in das 5sp Band bestimmt. Dadurch verschiebt sich das Volumenplasmon vom freien Elektronengas von 9.2 eV zu $\approx 3.8 \text{ eV}$ und die Mie-Resonanz von 5.6 eV zu $\approx 3.6 \text{ eV}$. Das

Mie-Plasmon folgt bei Silber sowohl aus den Leitungselektronen als auch aus den d-Elektronen. In Abb. 2.4 a) ist die Plasmonenresonanz von Gold-, Silber- und Kupfer-Nanopartikeln dargestellt.

Größe

Wie zuvor beschrieben, existieren intrinsische und extrinsische Effekte, welche die LSPR verschieben. Bei großen Nanopartikeln verringern Retardierungseffekte die benötigten Anregungsenergien und führen zu einer Rotverschiebung, zudem entstehen auch zusätzliche Zerfallskanäle für die Plasmonen, die zu einer Verbreiterung der Plasmonenbande und zu einer Intensitätsverringerung führen. Intrinsische Effekte bewirken bei Ag-Nanopartikeln eine Blauverschiebung bei unter 10 nm [32]. Siehe Abb. 2.4 b).

Form

Bei nicht-sphärischen Partikeln können häufig verschiedene Moden angeregt werden, wie z.B. bei Ellipsoiden, die zwei Plasmonenresonanzen besitzen. Die Lage der Plasmonen kann hier über das Aspektverhältnis der Achsen bestimmt werden. Bei komplizierteren geometrischen Formen können zusätzliche Kanten- und Eckmoden entstehen, die mitunter ein sehr komplexes Verhalten zeigen. In Abb. 2.4 c) sind DDA-Rechnungen von Silber-Nanopartikeln mit unterschiedlichen Formen gezeigt.

Untergrund/Umgebung

Durch ein äußeres elektrisches Feld kann ein Nanopartikel polarisiert werden, was bei deponierten Partikeln zu einer Ladungsverteilung auf der Oberfläche führen kann, welche dann wiederum auf das Nanopartikel wirkt. Im quasi-statischen Fall kann dieses über eine Bildladung des Partikels beschrieben werden. Bei der Einbettung von Ag-Nanopartikeln in Quarzglas führt das zu einer Rotverschiebung gegenüber dem freien Fall im Vakuum (Abb. 2.4 b). Aufgrund dieser starken Sensitivität auf die Umgebung werden Nanopartikel auch als Biosensoren eingesetzt [23]. In Abb. 2.4 d) sind DDA-Rechnungen für Silber-Nanopartikel in Vakuum und in Quarzglas gezeigt.

Plasmonische Kopplung

Deponierte Nanopartikel tendieren auf bestimmten Oberflächen, bei denen sie eine hohe Mobilität besitzen (z.B. Graphit), zur Aggregation. Diese wird durch Van-der-Waals-Kräfte zwischen den Nanopartikeln unterstützt. Werden die Nanopartikel durch elektromagnetische Strahlung angeregt, entsteht ein lokales Feld, welches durch die Nahfelder der Nachbarpartikel beeinflusst wird. In Abb. 2.4 e) wird die Abhängigkeit der Lage des Plasmons eines Dimers von der Distanz zueinander gezeigt. Neben der Anregung von Plasmonen können an Nanopartikeln durch Bestrahlung

mit Licht auch Beugungsphänomene beobachtet werden, wie sie nachfolgend erläutert werden.

2.2 *Beugung an Nanopartikeln*

Die analytische Berechnung der Beugung an Nanopartikeln ist häufig nicht möglich. Für eine Kugel konnte dieses jedoch 1908 von Mie hergeleitet werden. Bei komplexeren Körpern werden meist Simulationsmethoden verwendet, wie z.B. FDTD. Hier wird die MSFT (Multislice Fourier Transform Methode) als sehr schnelle und effektive Methode vorgestellt.

2.2.1 *Mie-Theorie: Beugung an einer Kugel*

Im Jahre 1908 untersuchte Mie die verschiedenen Farben von gelösten Goldkolloiden und stellte dabei die nach ihm benannte Theorie zur elastischen Streuung an homogenen kugelförmigen Partikeln auf [29]. Die Mie-Theorie stellt hier jedoch nur einen statischen Zugang dar, bei dem die dynamischen optischen Eigenschaften von Nanopartikeln in intensiven Laserpulsen [33], wie bei den Experimenten am FLASH, nicht berücksichtigt werden. Sie wird verwendet, um die Größe der Partikel, den Brechungsindex und die Intensität des einfallenden Lichts zu analysieren [34, 35].

Die Basis der Theorie bilden die Maxwell-Gleichungen, die unter Annahme einer Kugel und gewissen Randbedingungen gelöst werden. Das einfallende Licht und das gestreute Licht im Fernfeld werden dabei jeweils als ebene Welle angenommen. Eine ausführliche Herleitung der Mie-Theorie ist bei Bohren und Huffman zu finden [34].

2.2.2 *Beugung an beliebigen 3D-Körpern*

Im Folgenden werden die theoretischen Grundlagen zu Beugungserscheinungen an dreidimensionalen Objekten, wie Nanopartikeln dargestellt. Zunächst wird mit der Beugung im zweidimensionalen Fall, z.B. an einem Schlitz oder einer Blende, begonnen.

Beugung an 2D-Objekten

Für die 2D-Beugung wird hier den Ausführungen von Stöbel [36] und Lauterborn [37] gefolgt. Trifft eine ebene Welle mit der Wellenlänge λ auf eine Blende mit dem Durchmesser d , tritt an deren Kanten Beugung auf und es entstehen nach dem Huygen'schen Prinzip zusätzliche Elementarwellen. Diese interferieren miteinander und bilden das Beugungsbild. Anzumerken ist, dass nach dem Babinet'schen Prin-

zip die Beugungsbilder einer Apertur bzw. einer Scheibe mit gleicher Größe und Form, bis auf einer Region im Zentrum, identisch sind. Experimentell ist demnach das Beugungsbild eines Haares gleich dem eines Schlitzes mit gleicher Breite. In einem Abstand $z \ll d^2\lambda$ befindet sich die Nahzone, in der Fresnelbeugung auftritt. Es schließt sich ein Übergangsbereich an, der für $z \gg d^2\lambda$ in die Fernzone übergeht und durch die Fraunhoferbeugung beschrieben wird. Ausgehend von den Maxwell'schen Gleichungen und der Helmholtz Gleichung (Gl. 2.8) kann das Fresnel-Kirchhoffsche Beugungsintegral hergeleitet werden. Die Beziehung geht zunächst von einer ebenen, monochromatischen Lichtwelle aus, die an einer beliebigen Geometrie in der xy -Ebene bei $z = 0$ gebeugt wird. Das Feld $E(x', y', z)$ in einer beliebigen $x'y'$ -Ebene hinter dem Beugungszentrum bei z ist:

$$E(x', y', z) = \frac{1}{i\lambda} \iint E(x, y) \frac{e^{ikr}}{r} \cos(\hat{n}, \hat{r}) dx dy. \quad (2.14)$$

Hier drückt $\cos(\hat{n}, \hat{r})$ einen Richtungsanteil aus. Das Produkt des Normalenvektors \hat{n} auf der gebeugten Struktur und des Einheitsvektors \hat{r} in der xy -Ebene wird in Vorwärtsrichtung Null und somit wird $\cos(\hat{n}, \hat{r})$ maximal. Die Beiträge der Elementarwellen ergeben sich also vor allem durch die vorwärts gerichtete Ausbreitung und nehmen mit zunehmenden Winkel ab. In Fraunhofer'schen Näherung folgt aus Gl. 2.14:

$$E(x', y', z) = A(x', y', z) \iint E(x, y) e^{-2\pi i \left(\frac{x'}{\lambda z} x + \frac{y'}{\lambda z} y \right)} dx dy. \quad (2.15)$$

Mit den Komponenten des Wellenvektors $k_x = \frac{2\pi x'}{\lambda z}$ und $k_y = \frac{2\pi y'}{\lambda z}$ lässt sich dieses Integral vereinfacht aufschreiben zu:

$$\tilde{E}(k_x, k_y) = A(\lambda z k_x, \lambda z k_y, z) \mathcal{F}E(k_x, k_y). \quad (2.16)$$

Somit ist das Beugungsbild im Fernfeld gleich der Fouriertransformierten des Feldes direkt hinter der beugenden Geometrie. Damit kann über die inverse Fouriertransformation des Beugungsbildes wieder die gebeugte Struktur berechnet werden. Am Detektor wird jedoch häufig nur die Intensität $I(k_x, k_y, z)$ der eintreffenden Welle gemessen:

$$I(k_x, k_y, z) = |\tilde{E}(k_x, k_y, z)|^2 = \frac{1}{\lambda^2 z^2} |\mathcal{F}E(k_x, k_y)|^2. \quad (2.17)$$

Damit geht der Phasenfaktor bei der Messung verloren, wodurch eine direkte Rekonstruktion nicht mehr möglich ist.

Beugung an 3D-Körpern

Um eine exakte Beugung von 3D-Objekten, wie bei Nanopartikeln, zu beschreiben müssten die Maxwell-Gleichungen für die Streuung einer einfallenden elektromagnetischen Welle berechnet werden. Dieses ist bislang nur für wenige Geometrien, wie

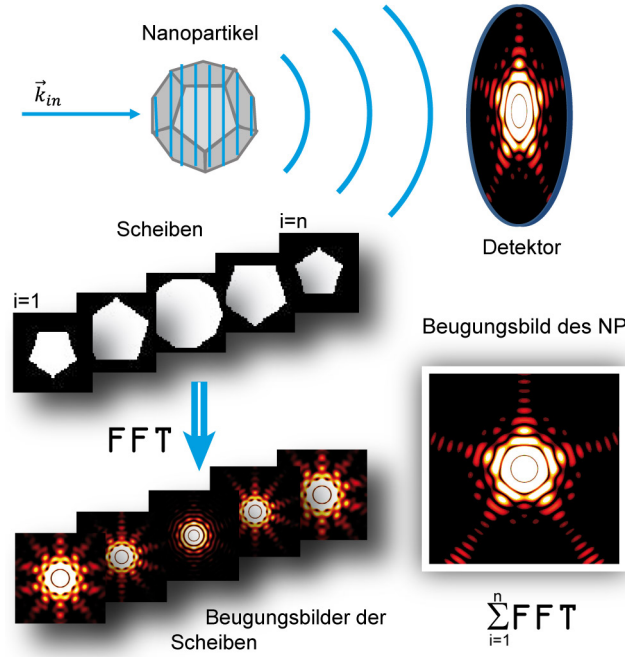


Abbildung 2.5: MSFT zur Berechnung von Beugungsbildern von Nanopartikeln unter VUV-Strahlung. Der zu beugende Körper wird in Scheiben zerlegt, deren Beugungsbilder über die FFT berechnet werden. Das Beugungsbild, was letztendlich auf dem Detektor zu sehen ist, ergibt sich aus der phasenrichtigen Aufsummierung der Einzelbilder.

Kugeln oder Zylinder gelöst. Für eine Kugel ist dieses im Kapitel 2.2.1 gezeigt worden. Bei komplizierteren Strukturen bedarf es numerischer Simulationen, wie die FDTD, welche die Maxwell-Gleichungen unter Berücksichtigung der Materialeigenschaften löst. Diese Simulationen sind jedoch sehr rechen- und zeitaufwendig. Mit der MSFT-Methode sind deutlich schnellere Berechnungen von Beugungsbildern unter einer Sekunde möglich. Zwar hat die MSFT-Methode einige Einschränkungen, sie liefert aber eine gute Näherung für die Beugungsbilder von Silber-Nanopartikeln (siehe Kapitel 4).

Die Technik der MSFT ist nicht weit verbreitet. Sie kommt unter anderem bei der Elektronenstreuung [38–40] und bei der Röntgenbeugung an deponierten Partikeln [41] zum Einsatz. Zunächst wird der Körper, der die Beugung verursacht, in n Scheiben mit einem äquidistanten Abstand geteilt (siehe Abb. 2.5). Für jede Scheibe wird über die Fouriertransformation das Beugungsbild in der Fraunhoferschen Näherung berechnet. Das Beugungsbild resultiert letztlich aus der phasenkorrigierten Summierung der Beugungsbilder der einzelnen Scheiben. Bei diesem Ansatz wird die Mehrfachstreuung vernachlässigt. In [41] werden einfache Beiträge zur Vorwärtsstreuung berücksichtigt. Dort wird die Beugung an der $(n - 1)$ -ten Scheibe (in Fresnel-Näherung) als einfallendes Feld für die n -te Scheibe verwendet. Diese pflanzt sich rekursiv bis zur letzten Scheibe fort. Effekte wie Rückstreuung werden

aber auch hier nicht berücksichtigt. Allgemein gilt die MSFT-Methode in Bornsche Näherung, bei der nur das einlaufende elektromagnetische Feld, nicht aber das induzierte Feld der Punktstreuer, berücksichtigt wird.

Absorption

Die Eindringtiefe von VUV-Strahlung in einen Festkörper aus Silber liegt bei ca. 12.5 nm. Bei Nanopartikeln, die in Kapitel 4 betrachtet werden, spielt diese eine wichtige Rolle und bewirkt, dass hauptsächlich die vorderen Atome zur Streuung beitragen. Die Materialeigenschaften von Silber-Nanopartikeln werden über die Reduzierung der Streuamplitude auf Grund des Lambert-Beer'schen Gesetzes berücksichtigt:

$$I = I_0 e^{-\alpha z}. \quad (2.18)$$

Die Länge des Weges durch die Probe ist z und α der Absorptionskoeffizient.

Thomson-Streuung

Die elastische Streuung von VUV-Licht (z.B. am FLASH) an Elektronen kann über die Thomson-Streuung beschrieben werden. Durch das elektromagnetische Feld werden die Elektronen zur Oszillation mit der Anregungsfrequenz getrieben (Hertzscher Dipol). Der gestreute Strahl wird auch bei einem unpolarisierten einfallenden Strahl teilweise polarisiert. Bei der Berechnung der Streuintensität muss der Thomson Streuquerschnitt berücksichtigt werden [42]:

$$\frac{d\sigma_{Thomson}}{d\Omega} = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 \Theta}{2}. \quad (2.19)$$

Dieser Polarisationsfaktor berücksichtigt nur die Feldkomponenten der einfallenden transversalen Welle, die senkrecht zur Streurichtung liegen [43] und wird erst bei größeren Streuwinkeln wirksam, wenn der Bereich der Kleinwinkelstreuung verlassen wird.

Die MSFT-Methode wird später in Kapitel 4 zur Auswertung der Streubilder verwendet.

2.3 Porphyrine

Neben der plasmonischen Anregung von Nanopartikeln liegt ein weiterer Schwerpunkt in der Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften von CuTUP (Kupfer 5,10,15,20-tetraundecylporphyrin) Aggregaten. In diesem Kapitel sollen dafür die Grundlagen der elektronischen Eigenschaften von einzelnen Porphyrin-Molekülen, Dimeren und Molekulkristallen dargelegt werden. Die innere Struktur der Aggregate bestimmt dabei entscheidend die Lage und Anzahl der elektronischen Zustände.

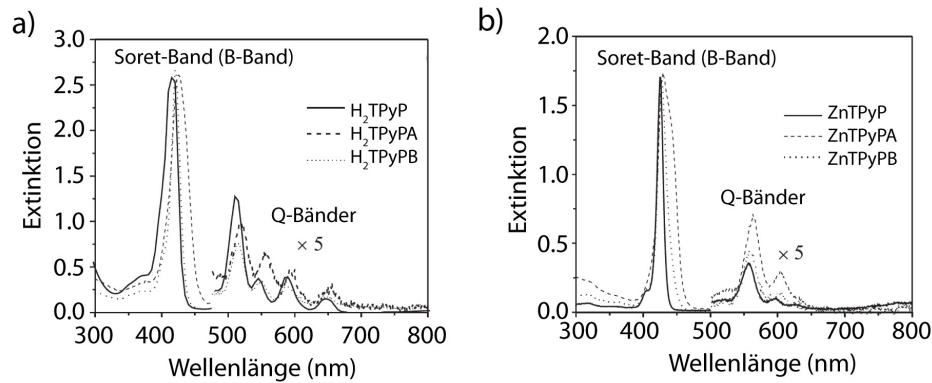


Abbildung 2.6: Extinktionsspektren von a) Porphyrinen ohne Metallzentrum und b) Porphyrinen mit einem zentralen Zn Atom und jeweils verschiedenen Liganden. Aus [44].

Porphyrine zeigen ein großes Spektrum unterschiedlicher Strukturen, die anhand einiger Beispiele aufgezeigt werden.

2.3.1 Elektronische Struktur einzelner Moleküle

In Abb. 2.6 sind typische Extinktionsspektren von Porphyrinen mit und ohne zentralem Metallatom dargestellt [44]. Ohne Metallatom („free base porphyrin“) zeigen alle Porphyrine vier Banden, die sogenannten Q-Banden, zwischen 500 nm und 660 nm [45] und eine sehr intensive B-Bande (Soret-Bande) bei ≈ 400 nm. Durch das Metallatom im Zentrum reduzieren sich die Q-Banden von vier auf zwei und je nach Metallatom ändern sich die Intensitäten und die Lage der elektronischen Bänder. Die erste theoretische Beschreibung der Absorptionsspektren von Porphyrinen wurde von Simpson [46] unternommen, basierend auf einem Modell der freien Elektronen [47]. Hier können sich die Elektronen frei auf einem Ring bewegen, der durch 16 innere Atome des Porphyrin-Liganden aufgespannt wird und 18 π -Elektronen besitzt [47]. Die 16 π -Orbitale besitzen magnetische Quantenzahlen des Drehimpulses m_l von 0, ± 1 , ± 2 , ± 3 , ± 4 , ± 5 , ± 6 , ± 7 , 8. Die Quantenzahlen des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) sind ± 4 und die des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) ± 5 , wodurch die Übergänge vierfach entartet sind (Siehe Abb. 2.7 a). Es ergeben sich vier mögliche Übergänge mit $\Delta m_l = \pm 1$ und $\Delta m_l = \pm 9$. Zudem gilt bei Molekülen mit Inversionszentrum die Auswahlregel von Laporte, die besagt, dass nur Dipol-Übergänge erlaubt sind, bei denen sich die Parität ändert. Demnach sind nur Übergänge mit $\Delta m_l = \pm 1$ vollständig erlaubt, die zu den sehr intensiven B-Bändern führen. Die anderen Übergänge mit $\Delta m_l = \pm 9$ sind formell verboten und können nur durch Schwingungsübertragungen vom B-Übergang verstärkt werden [47]. Erst Gouterman et al. [45] ist es gelungen, mit dem Vier-Orbital-Modell

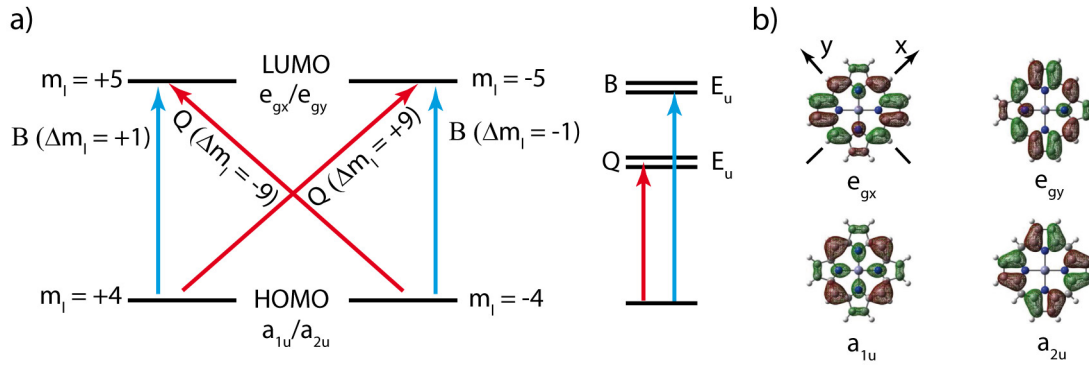


Abbildung 2.7: Ursprung der B- und Q-Bänder nach dem Vier-Orbital-Modell von Gouterman. Unter a) sind die doppelt entarteten HOMO und LUMO mit den Drehimpulsquantenzahlen von jeweils ± 4 und ± 5 dargestellt. Die erlaubten B-Bänder resultieren aus den Übergängen mit $\Delta m_l = \pm 1$ und die verbotenen Übergänge mit $\Delta m_l = \pm 9$ führen zu den Q-Bändern. Durch die D_{4h} -Symmetrie besitzen die π - π^* -Übergänge eine E_u -Symmetrie. Abb. a) nach [47]. In b) sind Resultate von DFT-Rechnungen zu den involvierten Orbitalen am Beispiel von Zink-Porphyrin abgebildet [48].

(VOM) auch die Intensitäten der B- und Q-Bänder zu quantifizieren [47]. Das Modell basiert auf dem von Simpson aufgestellten Ring-Modell, welches zudem die Struktur des Porphyrinrings in einer erweiterten Hückel-Näherung berücksichtigt. Beim VOM gelten folgende Näherungen: i) für Metallporphyrine wird die D_{4h} -Symmetrie und für Porphyrine ohne Metallzentrum die D_{2h} -Symmetrie angenommen, und ii) die optischen π - π^* -Übergänge treten zwischen den beiden höchsten Molekülorbitalen (HOMO und HOMO-1), den a_{1u} und a_{2u} , und den durch die Symmetrie entarten LUMO und LUMO+1 (e_{gx} und e_{gy}) auf.

In Abb. 2.7 b) sind DFT-Rechnungen [48] der involvierten Molekülorbitale für Zink-Porphyrin gezeigt. Bei Metallporphyrinen liegen die beiden HOMOs a_{1u} und a_{2u} so dicht beieinander, dass sie als entartet angenommen werden können. Durch die D_{4h} -Symmetrie besitzen die π - π^* -Übergänge eine E_u -Symmetrie, die durch zwei äquivalente Dipolübergänge in x- und y-Richtung ausgezeichnet sind [45]. Die Übergänge $a_{1u} \rightarrow e_{gy}$ und $a_{2u} \rightarrow e_{gx}$ sind x-polarisiert und $a_{1u} \rightarrow e_{gx}$ und $a_{2u} \rightarrow e_{gy}$ y-polarisiert und werden als Q_x , Q_y , B_x und B_y bezeichnet. Durch weiteres Mischen der angeregten Zustände entsteht eine Energieaufspaltung durch die Konfigurationswechselwirkung in zwei nicht-entartete E_u -Paare, mit geringer Intensität und geringer Energie (Q_x und Q_y) und hoher Intensität und hoher Energie (B_x und B_y) [49]. Bei Porphyrinen ohne Metallzentrum gilt die D_{2h} -Symmetrie, womit die Entartung der Zustände verloren geht und eine weitere Aufspaltung von Q_x und Q_y zu insgesamt vier sichtbaren Q-Bändern führt [45].

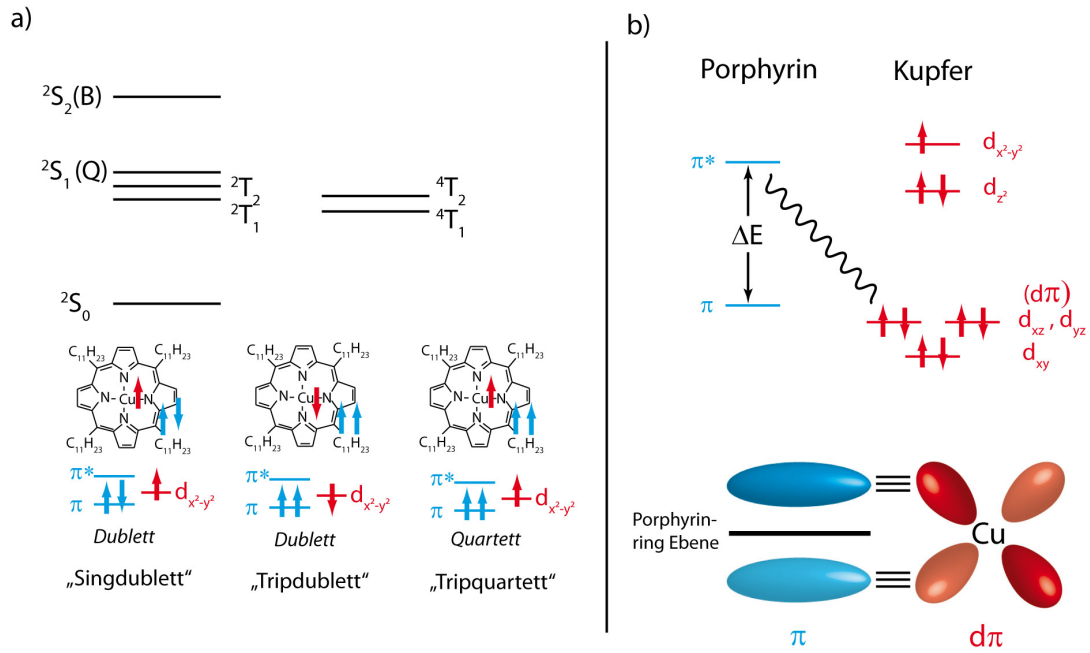


Abbildung 2.8: Unter a) ist das Termschema von CuTUP dargestellt, mit einem Schema der Spinkonfiguration, die auf [51] basiert. b) Molekülorbital Diagramm für Kupfer-Porphyrin. Die $d\pi$ -Orbitale des Kupfers überlappen mit dem π -Orbital des Porphyrinrings, wodurch das π^* -Orbital in der Energie erhöht wird und ΔE steigt. Dadurch ergibt sich eine Blauverschiebung der Spektren, wie sie bei HypsoPORPHYRinen auftreten. Abb. b) abgewandelt nach [52].

Da in dieser Arbeit die elektronische Konfiguration von CuTUP untersucht wird, steht diese im Folgenden im Vordergrund. Das Cu^{2+} ($3d^9 4s^0$) ist ein Übergangsmetall mit einem ungepaarten Elektron im $b_{1g}(d_{x^2-y^2})$ -Orbital [50]. Durch das Mischen der angeregten Zustände resultieren Dublett- und Quartett-Zustände. Beim Übergang $a_{1u} \rightarrow e_g$ entstehen die Zustände 2S_1 , 2T_1 , 4T_1 und durch den Übergang $a_{2u} \rightarrow e_g$ die Zustände 2S_2 , 2T_2 und 4T_2 . Dabei werden die Zustände 2S_1 (Q-Band) und 2S_2 (B-Band) „Singdublett“, 2T_1 und 2T_2 „Tripdublett“ und 4T_1 und 4T_2 „Tripquartett“ genannt (Abb. 2.8 a). Bei der Bezeichnung wie „Singdublett“, „Tripdubletts“ und „Tripquartett“ bezieht sich der erste Term jeweils auf die Spinkonfiguration des Porphyrinrings ohne Berücksichtigung des Metallzentrums. Der letzte Term kennzeichnet die Gesamtspinkonfiguration mit Metallatom. Die Anregung der „Singdubletts“ und „Tripdubletts“ aus dem Dublett-Grundzustand sind zwar beide spinerlaubt, aber der Übergang zum „Tripdublett“ zeigt kein Übergangsdipolmoment [50]. Erst durch die elektronische Kopplung mit dem „Singdublett“ wird der Übergang teilweise erlaubt. Der „Tripquartett“ Zustand kann aufgrund der Spinkonfiguration nicht direkt angeregt werden.

Kupfer-Porphyrine zählen durch die d^9 -Konfiguration des Metalls zu den Hypso-porphyren. Diese Klasse der Porphyrine weist eine starke Wechselwirkung zwischen dem $d\pi$ -Orbital des Metalls und dem π^* -Orbital des Porphyrinrings auf (Abb. 2.8 b). Dieses führt wiederum zu einer Vergrößerung des π - π^* Abstandes ΔE und damit zu einer Blauverschiebung der Absorptionsbanden [53].

2.3.2 Elektronische Struktur von Dimeren und Molekülkristallen

Die Wechselwirkung zwischen den Molekülen von Dimeren, Trimeren oder höheren Aggregaten kann zu Verschiebungen und Aufspaltungen von angeregten Zuständen führen. Eines der ersten theoretischen Beschreibungen dieser Wechselwirkungen wurde von Kasha et al. [54] mit dem „Molekularen Exzitonen-Modell“ beschrieben. Dieses Modell basiert dabei auf vielen früheren Arbeiten von Kautsky, Förster und anderen [55] und wird im Folgenden basierend auf [54] vorgestellt.

Ein Exziton ist ein gebundenes Elektron-Lochpaar mit einem ganzzahligen Spin. Dieses Quasiteilchen entsteht unter anderem bei der Absorption von Licht und dem damit verbundenen Übergang eines Elektrons vom Valenzband ins Leitungsband. Das entgegengesetzte Loch wird durch Coulomb-Kräfte angezogen. Hierbei wird unterschieden zwischen den Mott-Wannier-Exzitonen, bei denen der Grenzfall großer Abstände angenommen wird und den Frenkel-Exzitonen, die stark lokalisierte Elektron-Loch Paare aufweisen und im Größenbereich der Einheitszelle liegt. Letzteres tritt vor allem bei organischen Molekülkristallen, wie z.B. Porphyrinen auf, wobei die Bindungsenergie typischerweise im Größenbereich von 1 eV liegt. Das Exzitonen-Modell basiert auf der Wechselwirkung von Zuständen, unter der Voraussetzung eines geringen intermolekularen Elektronenüberlapps, so dass die einzelnen Moleküle im Aggregat unverändert bleiben [54]. Damit können die Wellenfunktionen und die Zustandsenergien der Komponenten mit Hilfe der Störungstheorie gesucht werden. Es ergibt sich für die Übergangsenergie des Aggregats ΔE_{Agg} zwischen zwei Zuständen S_0 und S_1 :

$$\Delta E_{Agg} = \Delta E_{Mol} + \Delta E_{vdW} \pm \epsilon, \quad (2.20)$$

mit der Übergangsenergie des einzelnen Moleküls ΔE_{Mol} , des Unterschiedes durch Van-der-Waals-Wechselwirkung der Moleküle ΔE_{vdW} und dem Exzitonen-Aufspaltungs-term ϵ . Letzteres ist eine Wechselwirkungsenergie, die aus dem Austausch der Exzitonenenergien der beiden Moleküle u und v resultiert. Unter Verwendung der Dipol-Dipol Näherung folgt [54]:

$$\Delta \epsilon = \frac{\mathbf{M}_u \mathbf{M}_v}{r^3} - \frac{3(\mathbf{M}_u \mathbf{r})(\mathbf{M}_v \mathbf{r})}{r^5}. \quad (2.21)$$

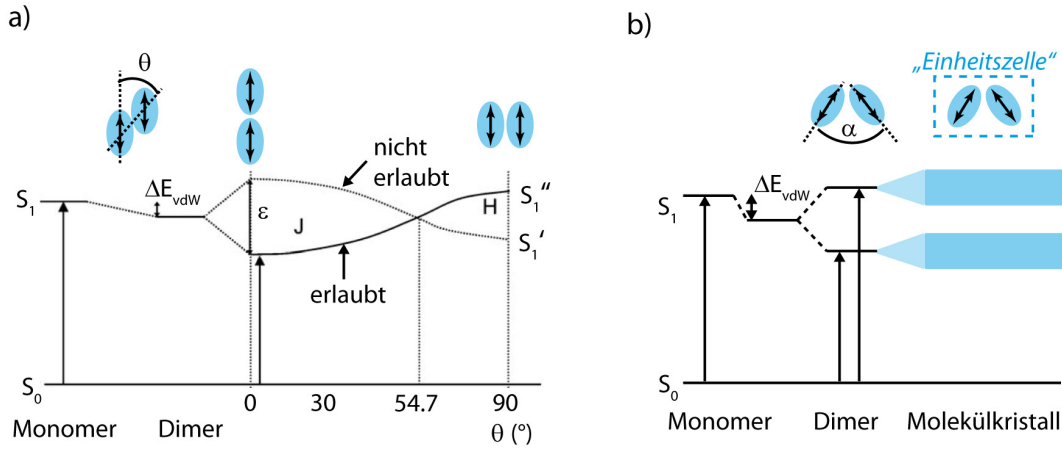


Abbildung 2.9: Schematische Energie-Diagramme für Dimere und Molekulkristalle. In a) liegen die Dipolachsen der Moleküle kollinear zueinander. Neben einer Energieabsenkung durch die Van-der-Waals-Wechselwirkung der Moleküle ΔE_{vdW} entsteht eine Aufspaltung des S_1 Niveaus in S_1' und S_1'' , wobei nur eines dieser Niveaus einen erlaubten Übergang darstellt. Die Lage des erlaubten Übergangs variiert mit dem Gleitwinkel Θ zwischen den Molekülen. Bei einer Blauverschiebung wird von einem H-Aggregat und bei einer Rotverschiebung von einem J-Aggregat gesprochen. Im nicht-kollinearen Fall b) entsteht hingegen eine Energieaufspaltung in zwei erlaubte Niveaus. Die sogenannte Davydov-Aufspaltung entsteht auch bei Molekulkristallen deren Einheitszelle nicht translationsinvariante Molekülanordnungen besitzen. Abb. a) abgewandelt nach [55].

\mathbf{M}_u ist das Übergangsmoment im Molekül u und \mathbf{r} ist der Ortsvektor des Dipols von v in Bezug auf Dipol u als Ursprung.

Im Folgenden werden die Einflüsse von verschiedenen geometrischen Anordnungen von Dimeren und deren Einflüsse auf die Exzitonen-Aufspaltung ϵ gezeigt. Im ersten Fall seien die Moleküle des Dimers kollinear zueinander. Der Gleitwinkel Θ zwischen den beiden Molekülen variiert zwischen den Grenzfällen, dass beide Dipolachsen auf einer Linie liegen ($\Theta = 0^\circ$) und der parallelen Anordnung ($\Theta = 90^\circ$) (Abb. 2.9 a). Die Exzitonen-Aufspaltung des Zustandes S_1 erzeugt die Zustände S_1' und S_1'' . Bei der parallelen Anordnung führt eine entgegengesetzte Phase der Dipole zu einer elektrostatischen Energieverringering, so dass S_1' unterhalb der Van-der-Waals-Verschiebung liegt. Eine gleichphasige Dipolwechselwirkung erzeugt abstoßende Kräfte, wodurch S_1'' oberhalb der Van-der-Waals-Verschiebung liegt. Nach dem Vektormodell ergibt sich das Übergangsdipolmoment aus der Summe der einzelnen Dipolmomente der Moleküle. Dadurch ist die Oszillatorstärke bei der gegenphasigen Anordnung Null und der Zustand S_1' ist verboten. Andererseits führt eine Schwingung in Phase zu einer doppelten Oszillatorstärke und damit zu einem erlaubten Übergang S_1'' . Im Absorptionsspektrum resultiert dieses in einer Blauver-

schiebung des Übergangs. Eine weitere Konsequenz ist nicht so offensichtlich, führt aber zu einer verstärkten Anregung des tiefsten Triplettzustandes und einem Unterdrücken der Fluoreszenz [54]. Analog führt die Anordnung der Moleküle in einer Linie zu einem erlaubten tiefer-energetischen Zustand S'_1 und einem verbotenen höher-energetischen Zustand S''_1 . Als Konsequenz ergibt sich eine Rotverschiebung im Spektrum. Bei rot verschobenen Zuständen wird auch von J-Aggregaten und bei blau verschobenen von H-Aggregaten gesprochen. Der Übergang zwischen beiden Aggregationen liegt bei einem Winkel von $\Theta = 54.7^\circ$.

Beim zweiten Fall, der betrachtet werden soll, seien die Moleküle nicht-kollinear zueinander und spannen einen Winkel α zwischen den beiden Dipolachsen auf (Abb. 2.9 b). Hier führt sowohl eine gleichphasige als auch gegenphasige Anregung zu einer Oszillatorstärke, die nicht Null ist, wodurch es zu einer Aufspaltung von zwei erlaubten Zuständen kommt. Ein Beispiel ist hierbei die Anordnung in einem Fischgrätenmuster, welche zwei nicht-kollineare Moleküle in der Einheitszelle besitzt (siehe Kapitel 2.3.3).

Das Exzitonon-Modell von Kasha zeigt ein qualitatives Bild für die Ursache von H- und J-Aggregaten, wobei dieses häufig die Verschiebung überschätzt [55–57]. Der Hauptgrund liegt nach Kuhn [58] bei der Dipolnäherung, die Kuhn durch ein erweitertes Dipolmodell erfolgreich ersetzen konnte. Der von Kasha betrachtete nicht-kollineare Fall führt, wie gezeigt, zu einer Aufspaltung, die zum ersten Mal von Davydov [59, 60] gezeigt wurde und „Davydov-Aufspaltung“ genannt wird. Davydov verallgemeinerte das Problem jedoch auf ein Molekülkristall. Besitzt die Einheitszelle eines Molekülkristalls σ translationsinvariante Molekülanordnungen, spaltet das betrachtet Niveau σ -fach auf. Werden nun N solcher Einheitszellen in einem Kristall zusammengesetzt, wird jedes Davydov-Niveau wiederum N -fach aufgefächert. Ist die Aufspaltung größer als die Auffächerung entstehen σ getrennte Davydov-Bänder [61]. Die Anregung der Davydov-Bänder ist zudem polarisationsabhängig. In einem monoklinen aromatischen Molekülkristall mit $\sigma = 2$ kann z.B. durch einen elektrischen Feldvektor \mathbf{E} des Lichts, der parallel zur zweizähligen \mathbf{b} -Achse polarisiert ist, eine Davydov-Komponente angeregt werden. Zur Anregung der zweiten Komponente muss $\mathbf{E} \perp \mathbf{b}$ gelten [61]. Ein Beispiel für eine Davydov-Aufspaltung des Soretbandes bei Porphyrinen ist das Zink mono-(4-pyridyl)-triphenylporphyrin (ZnPyP) in Lösung, das bei der Aggregation zum Tetramer eine Aufspaltung von ≈ 42 nm zeigt [62].

2.3.3 Struktur von Aggregaten

Porphyrine haben nur sehr schwach ausgebildete Q-Bänder, da diese Übergänge formell verboten sind (siehe Kapitel 2.3.1). Demnach ist die Exzitonon-Kopplung, die proportional zum Quadrat des Übergangsdipolmoments ist, nur sehr schwach

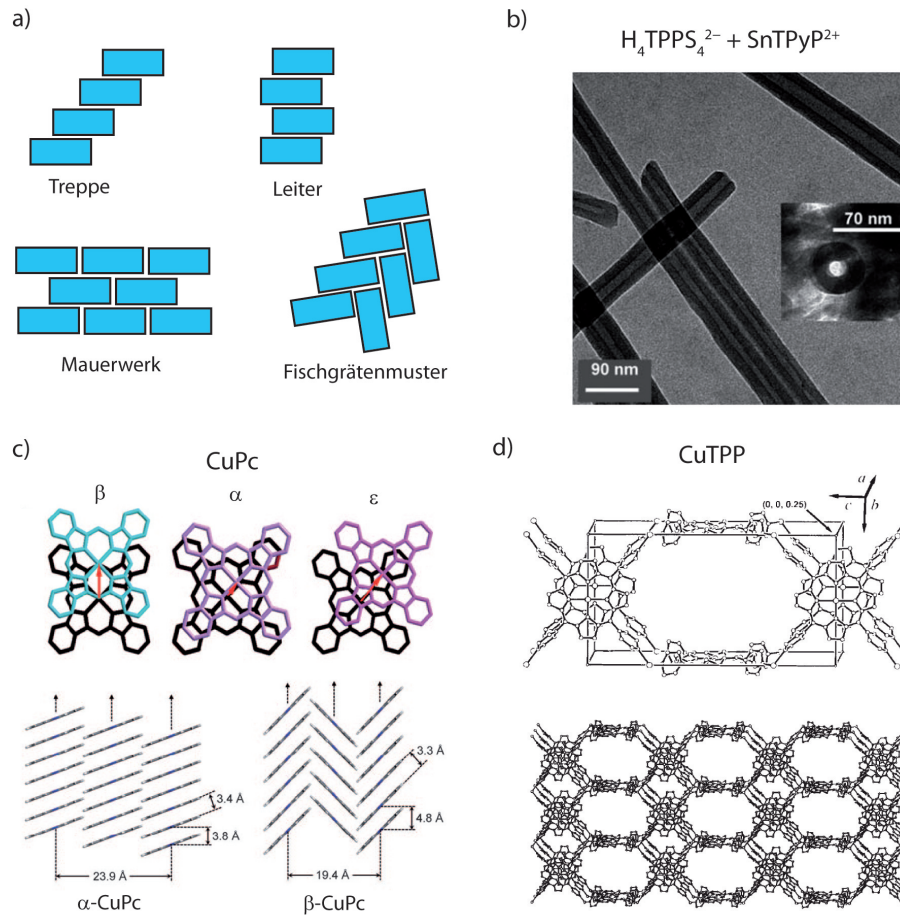


Abbildung 2.10: Struktur von molekularen Aggregaten. In a) sind typische Strukturen von ein- und zweidimensionalen planaren Molekülaggregaten gezeigt. Bei der Mischung von $H_4TPPS_4^{2-}$ mit $SnTPyP^{2+}$ entstehen Nanoröhren, die in b) mit dem TEM abgebildet sind [63]. c) Kupfer-Phthalocyanine (CuPc) besitzen verschiedene Phasen, die unterschiedliche Strukturen besitzen. Der π -Stapel von α -CuPc ist wie ein Mauerwerk (*brickwork*) aufgebaut und das β -CuPc weist ein Fischgrätenmuster auf [55]. Unter d) ist die dreidimensionale Struktur von porös synthetisiertem CuTPP gezeigt [64].

bei den Q-Bändern. Die Exzitonen-Kopplung und der Exzitonentransport findet deswegen eher über das sehr stark ausgeprägte B-Band statt. Ein ausführlicher Überblick über die Struktur von aggregierten Porphyrinen ist bei Würthner [55] zu finden. Die meisten Porphyrine bilden in der Lösung H-Aggregate aus, da sich der Gleitwinkel Θ aus dem Gleichgewicht zwischen der Dispersion und den elektrostatischen Anziehungskräften ergibt und diese eine π - π -Stapelung mit stark überlappenden π -Orbitalen bevorzugen. Typische ein- und zweidimensionale planare molekulare Aggregate zeigen Strukturen, wie Treppen (*staircase*), Leitern (*ladder*), Mauerwerke (*brickwork*) und Fischgrätenmuster (*herringbone*) (Abb. 2.10 a). Beim

3D-Wachstum weisen Porphyrine viele unterschiedliche Strukturen auf, für die im Folgenden einige Beispiele gegeben werden.

Die Struktur der Aggregate hängt dabei stark von den Substituenten ab. Arbeiten von Kobuke et al. [65] konnten an meso-Imidazolyl-substituierten Zink-Porphyrin eine große Vielfalt an Strukturen, wie supermolekularen Polymeren und ringförmig angeordnete Porphyrine zeigen.

Die ersten J-Aggregate wurden in den 1970er bei Tetrakis(4-sulfonatophenyl)-Porphyrin (TPPS₄) entdeckt [66]. Sie bilden eine π - π -Stapelung mit einem Gleitwinkel zwischen 15° und 20°, was zu einer planaren linearen Anordnungen führt. Da die Kontakte zwischen den Molekülen jedoch keine Richtungsabhängigkeit besitzen, können diese linearen Ketten leicht in spiralförmige Anordnungen, durch externe Anregungskräfte, umgewandelt werden. Makroskopische AFM-Studien zeigen, die Ausbildung von sehr gradlinigen Nanodrähten mit einer gut definierten Höhe von 3.8 nm und Längen von 0.77 – 20 μ m. Bei der Mischung von $H_4TPPS_4^{2-}$ mit $SnTPyP^{2+}$ entstehen hohle Nanoröhrchen, wie sie in den TEM Aufnahmen [63] unter Abb. 2.10 b) zu sehen sind.

Einige Moleküle besitzen nicht nur eine einzelne Struktur, sondern bilden verschiedene Polymorphe aus, wie das Kupfer-Phthalocyanin (CuPc). Die Phthalocyanine sind eine zu den Porphyrinen verwandte makrozyklische Verbindung und weisen ähnliche Strukturen auf. Das β -Polymorph (β -CuPc) ist das thermodynamisch stabilste und wird z.B. als Cyan beim Vierfarbdruck verwendet. Das CuPc zeigt bei der Aggregation eine Aufspaltung, Blauverschiebung und Verbreiterung der Q-Bande. Die Davydov-Aufspaltung in der α -Phase führt zu zwei Q-Banden bei 616 nm und 697 nm [67]. Die Blauverschiebung entsteht durch die Kopplung mit benachbarten Molekülen und die Verbreiterung durch die langreichweitigeren Kopplungen zu weiter benachbarten Molekülen im π -Stapel. Die α - und ϵ -Phase sind nicht ganz so stark blau verschoben wie das β -Polymorph. Der π -Stapel von α -CuPc ist wie ein Mauerwerk aufgebaut und das β -CuPc weist ein Fischgrätenmuster auf (Abb. 2.10 c) [55].

Porphyrine können auch als poröse Molekülkristalle synthetisiert werden, wie es Robson et al. [64] an CuTPP gezeigt hat. Die dreidimensionale Struktur ist in Abb. 2.10 d) gezeigt und besitzt große Kanäle. Die Kristallinität verschwindet jedoch bei der Aussetzung an Luft schnell.

Die Kupfer-Porphyrine werden in dieser Arbeit mit dem PEEM untersucht. Die Grundlage bildet dabei die Photoemission, die nachfolgend beschrieben wird.

2.4 Photoemission

Im Jahre 1887 entdeckte Hertz [68] den photoelektrischen Effekt, den später Einstein [2] im *annus mirabilis* 1905 durch die Einführung des Lichtquants erklärte.

Die Photoemission beschreibt die Emission eines Elektrons durch Absorption eines Photons. Dabei gilt für die kinetische Energie des Elektrons die Einstein-Gleichung:

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi, \quad (2.22)$$

mit der Bindungsenergie der Elektronen E_B und der materialspezifischen Austrittsarbeit Φ . Für den Photoemissionsprozess existieren verschiedene Modelle, wie das Drei-Stufen-Modell. Dieses zerlegt den Photoemissionsprozess in: i) die Absorption des Photons (Fermis Goldene Regel), ii) der Propagation des angeregten Elektrons zur Oberfläche und iii) der Transmissionswahrscheinlichkeit des Elektrons von der Oberfläche ins Vakuum. Dieses Modell besitzt zahlreiche Vereinfachungen, die bestimmte Prozesse nicht korrekt beschreiben, wie die Interferenz der Emission aus Festkörper- und Oberflächenzuständen [69]. Eine Erweiterung liefern Einstufen-Modelle, welche die Photoemission über einen quantenmechanischen Gesamtübergang beschreiben. Weiterführende Erläuterungen sind unter anderem bei Hüfner [69] zu finden.

2.4.1 *Zwei-Photonen Photoemission*

Bei der Zwei-Photonen Photoemission (2PPE) wird die Emission eines Elektrons durch die Absorption von zwei Photonen verursacht. Hier sind häufig sehr hohe Leistungsdichten nötig, da die Wahrscheinlichkeit dieses Prozesses, verglichen mit der einfachen Photoemission, um 4 bis 5 Größenordnungen kleiner ist [70]. Erst die Verwendung von Lasern und insbesondere gepulsten Lasern lassen solche Prozesse verstärkt zu.

Die erste theoretische Erklärung der 2PPE wurde von Bloch [71] erstellt. Später folgten Fowler [72] und DuBridge [73], die erstmals sowohl die Temperaturabhängigkeit der Photoemission als auch die spektrale Abhängigkeit nahe der Austrittsarbeit erfolgreich beschrieben [74]. In der Fowler-DuBridge Theorie wird die Emission von Elektronen durch die Absorption von n Photonen unter der Berücksichtigung, dass auch thermische Emission durch das Aufheizen der Oberfläche auftritt, dargestellt. Die gesamte Elektronenemissions-Stromdichte setzt sich aus der Summe der Partialstromdichten zusammen:

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \sum_{n=0}^{\infty} \mathbf{J}_n(\mathbf{r}, t), \quad (2.23)$$

mit den Partialstromdichten:

$$|\mathbf{J}_n(\mathbf{r}, t)| = a_n (e/h\nu)^n A I(\mathbf{r}, t)^n (1 - R)^n T(\mathbf{r}, t)^2 F\left(\frac{nh\nu - \Phi}{kT(\mathbf{r}, t)}\right), \quad (2.24)$$

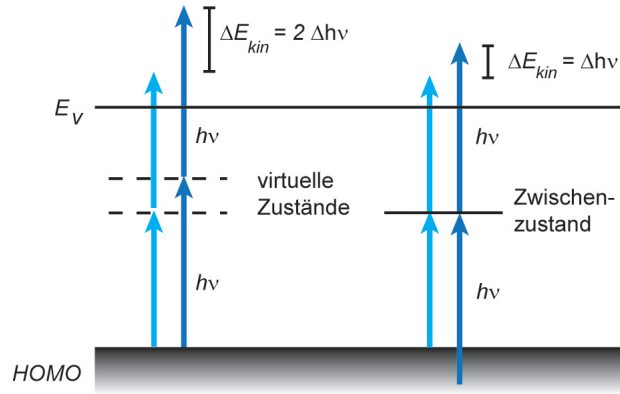


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der 2PPE. (links) Kohärente Absorption von zwei Photonen über einen virtuellen Zwischenzustand. (rechts) Inkohärente schrittweise Anregung über einen unbesetzten Zwischenzustand.

wobei e die Elementarladung, A die Richardson-Konstante, k_B die Boltzmann-Konstante, R die Reflektivität, Φ die Austrittsarbeit, T die Temperatur des Metalls und F die Fowler-Funktion ist. Die Übergangsmatrixelemente und die Transmissionswahrscheinlichkeit wird über a_n gegeben. Die Beziehung 2.24 geht für $n = 0$ in die Richardson-Gleichung über und beschreibt die thermische Emission. Die nPPE wird durch den n -ten Partialstrom repräsentiert. Für tiefe Temperaturen $T \rightarrow 0$ ist $J_n = 0$, wenn die Summe der n Photonen unterhalb der Austrittsarbeit liegt. Jedoch kann für hohe Temperaturen eine thermische Photoemission hervorgerufen werden, die durch die breite Fermi-Dirac Verteilung verursacht wird.

Mit der Gl. 2.24 folgt zudem, dass $J_n \propto I^n$ ist. Aus dieser Beziehung lässt sich durch die Variation der eingestrahnten Laserleistung die Ordnung des nPPE bestimmen. In der doppelt-logarithmischen Darstellung ($\log J_n = C + n \log I$) kann die Ordnung über den Anstieg der linearen Regression bestimmt werden.

Anregungsprozesse

In dieser Arbeit sind zwei Anregungsszenarien bei der 2PPE von CuTUP wichtig: (i) die kohärente Absorption von zwei Photonen über einen virtuellen Zwischenzustand und (ii) die inkohärente schrittweise Anregung über einen unbesetzten Zwischenzustand (Abb. 2.11). Über die Änderung der Wellenlänge kann aus der Änderung der kinetischen Energie ΔE_{kin} zwischen beiden Prozessen unterschieden werden. Es gelten die Beziehungen:

$$(i) \text{ virtueller Zwischenzustand : } \Delta E_{kin} = 2\Delta h\nu \quad (2.25)$$

$$(ii) \text{ realer Zwischenzustand : } \Delta E_{kin} = \Delta h\nu. \quad (2.26)$$

Photoemission bei Plasmonenanregung

Wird ein Nanopartikel mit der Plasmonenresonanz angeregt, folgt eine kollektive Schwingung von Elektronen, die ein verstärktes Nahfeld ergeben (siehe Kapitel 2.1.3). Durch ein äußeres Feld E_{ext} (z.B. Laserpuls) wird das Feld im inneren des NP E_{int} verstärkt und kann über einen frequenzabhängigen Verstärkungsfaktor $f(\omega)$ beschrieben werden [75]:

$$E_{int}(\omega) = E_{ext}(\omega)f(\omega). \quad (2.27)$$

Durch das hohe interne Feld im NP können bei resonanter Anregung Multi-Photonen-Prozesse stattfinden [76]. Wegen der Gl. 2.24 gilt $J \propto I^n \propto E_{int}^{2n} \propto E_{ext}^{2n} f(\omega)^{2n}$, dieses zeigt, dass die Elektronen Emissionsrate nichtlinear vom Verstärkungsfaktor abhängt.

Resonante Molekülanregung

Bei der Resonanzverstärkten Multiphotonenionisation (REMPI) werden zumeist Atome oder Moleküle in der Gasphase durch intensive Laserpulse ionisiert. Häufig wird diese Methode mit einem Massenspektrometer (REMPI-ToF) kombiniert, um die entstandenen Ionen zu analysieren [77]. Die REMPI besteht aus zwei Teilprozessen: i) die resonante Anregung eines Molekülzustandes, mit m Photonen der Wellenlänge λ_1 und ii) der anschließenden Ionisation des Moleküls mit n Photonen der Wellenlänge λ_2 aus dem angeregten Zustand heraus. Für $\lambda_1 \neq \lambda_2$ wird von einem Zwei-Farben $m + n$ REMPI gesprochen. Im einfachsten Fall liegt ein Ein-Farben $1 + 1$ REMPI vor, wie er auch in Abb. 2.11 (rechts) gezeigt ist. Die Verstärkung des Prozesses gegenüber einer nicht-resonanten Anregung liegt in der höheren Absorption und der Lebensdauer des Zwischenzustandes, welche die Wahrscheinlichkeit der Photoemission erhöht. Experimentell wird über einen durchstimmbaren Laser die Anregung in die Resonanz getrieben und abhängig von der Wellenlänge die Anzahl der Ionen im Massenspektrum analysiert.

Die Abhängigkeit der Ionisationsrate von der Laserleistung kann häufig nicht einfach durch eine quadratische (Zwei-Photonen Übergang) oder eine lineare (Sättigung eines Teilschritts) Abhängigkeit beschrieben werden [78]. Oftmals existiert eine nicht ganzzahligen Abhängigkeit (teilweise Sättigung), die mit der Laserleistung und dem Grad der Sättigung variiert [79]. Diese wird weitergehend in Kapitel 6.4 diskutiert.

2PPE-Spektroskopie

Die 2PPE-Spektroskopie ist eine Erweiterung der konventionellen Photoelektronenspektroskopie, die durch die geeignete Wahl der Anregungswellenlänge unbesetzte Zustände anregt. Aus der gemessenen kinetische Energie kann die Bindungsenergie der Zwischenzustände bestimmt werden.

Zeitaufgelöste 2PPE

Wird in einem 2PPE durch den ersten Laserpuls (Pump-Puls) ein Zwischenzustand angeregt, kann deren Lebensdauer durch einen zweiten Puls (Abfrage-Puls) bestimmt werden. Im Detail wird die Elektronenausbeute als Funktion von der Verzögerung der beiden Pulse gemessen. Die strahlende oder nicht-strahlende Relaxation des angeregten Zustandes kann vielerlei Ursachen haben und stark in der Zerfallszeit von fs bis ms, oder darüber hinaus, variieren.

2.4.2 Photoemissions-Elektronenmikroskopie (PEEM)

Im Jahre 1933 benutzte Brüche [80] erstmals eine magnetische Linse, um Photoelektronen, die durch die Bestrahlung von UV-Licht aus der Oberfläche austraten, abzubilden. Das war die Geburtsstunde des PEEM's, das sich in den laufenden Jahren weiterentwickelte [81]. In dieser Arbeit wird ein PEEM der Firma Focus eingesetzt. Die durch die Bestrahlung von Licht erzeugten Photoelektronen, werden zunächst durch den Extraktor mit einer maximalen Spannung von 15 kV beschleunigt. Anschließend durchlaufen sie eine Reihe von elektrostatischen Linsen und Aperturen, bis sie letztendlich durch das MCP (Mikrokanal Platte) verstärkt werden und auf einem YAG (Yttrium-Aluminium-Granat)-Schirm landen, welcher mit Hilfe einer CCD-Kamera aufgenommen wird (Abb. 2.12). Die maximale Vergrößerung, die mit Hilfe der beiden Objektivlinsen erreicht wird, liegt bei 20 bis 7200 und das Beobachtungsfeld (FoV) bei $2.5\text{ }\mu\text{m}$ bis $1800\text{ }\mu\text{m}$. Im Elektronenmikroskop können zahlreiche Linsenfehler, wie chromatische Aberration, sphärische Aberration, Beugungsfehler, Astigmatismus und Koma auftreten. Durch die Verringerung der Apertur kann die sphärische und chromatische Aberration reduziert werden, bis bei zu kleinen Aperturen Beugungsfehler auftreten. Die chromatische Aberration hängt von der Energiebreite der Photoelektronen ab. Zur Kompensation der sphärischen und chromatischen Aberration können z.B. hyperbolische Spiegel verwendet werden, welche die Auflösung auf bis zu 5.4 nm reduzieren können [82]. In dem hier eingesetzten PEEM kommen solche Spiegel nicht zum Einsatz, was die Auflösung auf typischerweise 60 nm erhöht. Durch einen Oktupol Stigmator/Deflektor wird beim PEEM der Astigmatismus reduziert.

Der Kontrast entsteht im PEEM z.B. durch die räumliche Änderung der Austrittsarbeit, Topographie (z.B. Kanten), Feldverstärkungen durch Plasmonenanregungen (Kapitel 5) oder durch unterschiedliche Anregungen, z.B. in Molekülen (Kapitel 6). Die räumliche Auflösung des PEEM's kann zusätzlich mit der PES kombiniert werden. Dieses wird in dieser Arbeit entweder mit einem Gegenfeldanalysator oder einem Flugzeitspektrometer (ToF-PEEM) realisiert.

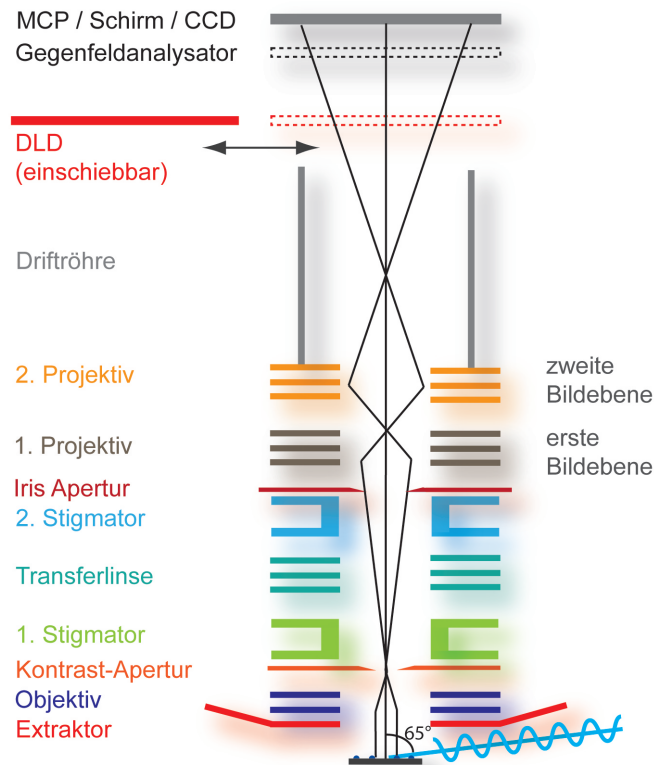


Abbildung 2.12: Schematischer Aufbau des PEEM's (Focus GmbH). Das Licht fällt unter einem Winkel von 65° zur Oberflächennormalen auf die Probe und erzeugt dort Photoelektronen. Die nachfolgenden elektrostatischen Linsen bilden ein zweidimensionales Bild auf dem DLD oder der CCD ab. Die kinetische Energie der Elektronen kann entweder über einen Gegenfeldanalysator oder einem einschiebbaren DLD bestimmt werden.

Gegenfeldanalysator (IEF-*imaging energy filter*).

Der Gegenfeldanalysator besteht aus einer Abbrems- und einer Retardierungselektrode aus feinmaschigen Netzen, mit einem homogenen Feld zwischen den Netzen. Er fungiert als Hochpassfilter, den nur Elektronen mit einer kinetische Energie größer als das angelegte Gegenfeld passieren können. Das Energiespektrum $I(E)$ ergibt sich aus der Ableitung des integralen Spektrums I_{IEF} :

$$I(E) = \frac{dI_{IEF}}{dE}. \quad (2.28)$$

ToF-PEEM

Die Abbildungseinheit mit der CCD-Kamera kann durch einen einfahrbaren DLD (Delay Line Detector) ersetzt werden. Durch einen gepulsten Laser wird eine Elektronenwolke erzeugt, die in einer Driftstrecke entsprechend ihrer kinetischen Energie beschleunigt und schließlich mit dem DLD zeit- und orts aufgelöst detektiert wird. Die Auftreffzeiten können in eine kinetische Energie konvertiert werden (siehe An-

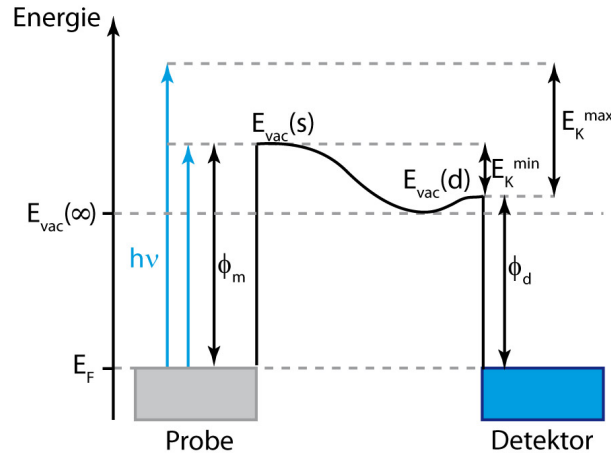


Abbildung 2.13: Energie-Diagramm eines Detektors und einer Metalloberfläche im elektrischen Gleichgewicht. Zur Illustration ist der Potentialverlauf zwischen Probe und Detektor dargestellt. Es sind die Vakuum Niveaus vom Metall $E_{vac}(s)$ und vom Detektor $E_{vac}(d)$, so wie deren Austrittsarbeiten ϕ_m und ϕ_d gezeigt. Nach [83].

hang A.2). Wird zusätzlich die Anregung über einen Pump-Probe Aufbau erweitert, lässt sich z.B. die Lebensdauer von Zuständen orts aufgelöst messen.

Wie zuvor erwähnt, kann mit dem PEEM die lokale Austrittsarbeit bestimmt werden. Das lokale Vakuum-Niveau einer Probe $E_{vac}(s)$ ist definiert als die Energie des Elektrons in Ruhe außerhalb der Oberfläche, so dass die Entfernung des Elektrons von der Oberfläche größer als die Atomabstände ist, aber kleiner als die Größe der Kristalloberfläche [83]. Bei Metallen entspricht dieses der Entfernung, bei der Bildladungskräfte der Oberfläche vernachlässigt werden können. Das Vakuum-Niveau im unendlichen $E_{vac}(\infty)$ ist hingegen als Energie des Elektrons in unendlicher Entfernung definiert und experimentell nicht zugänglich. Bei einer realen Messung wird immer $E_{vac}(s)$ gemessen, welche aus den lokalen Eigenschaften der Oberfläche resultiert. Die lokale Austrittsarbeit ist über die Differenz des lokalen Vakuum-Niveaus und der Fermi Energie definiert.

Zudem muss der Detektor mit berücksichtigt werden, der ebenfalls Oberflächendipole und elektrostatische Felder besitzt (siehe Abb. 2.13). Die maximale kinetische Energie am Detektor E_K^{max} entsteht bei Metallen durch Elektronen, die vom Fermi-Niveau stammen. Die minimale messbare kinetische Energie E_K^{min} stammt von Elektronen, die gerade $E_{vac}(s)$ überwinden können (z.B. Sekundärelektronen). Sie besitzen annähernd Null kinetische Energie und können nur gemessen werden, wenn das Vakuum Niveau des Detektors $E_{vac}(d)$ kleiner als $E_{vac}(s)$ ist. Durch eine angelegte Spannung V_D an der Driftröhre zwischen Probe und DLD, die typischerweise oberhalb von 20 V liegt, verschiebt sich das Fermi-Niveau des Detektors ϕ_d und $E_{vac}(d)$ um V_D zu tieferen Energien, wodurch $E_{vac}(d) < E_{vac}(s)$ erfüllt ist [84].

In diesem Kapitel werden neben der Probenpräparation von Porphyrin Aggregaten und metallischen Nanopartikeln die verschiedenen experimentellen Aufbauten erläutert. Dazu gehören die Beugungsexperimente am FLASH, zur Bestimmung der Form von Silber-Nanopartikel (Kapitel 4) und die PEEM-Anlage zur Untersuchung plasmonischer Eigenschaften in Silber-Nanopartikeln und -Oberflächen (Kapitel 5) und der Anregungsprozesse in Molekülaggregaten (Kapitel 6).

3.1 Probenpräparation

3.1.1 Präparation von Molekülaggregaten

Die optischen und elektronenmikroskopischen Untersuchungen an Molekülaggregaten beziehen sich in dieser Arbeit auf Kupfer-Porphyrinen, genauer gesagt Kupfer 5,10,15,20-tetraundecylporphyrin (CuTUP). Porphyrine sind organischchemische Farbstoffe bestehend aus Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff (Abb. 3.1). Diese Komplexverbindungen besitzen vier Pyrrol-Ringe (Tetrapyrrol), die zyklisch durch vier Methingruppen (CH) verbunden sind. Metalloporphyrine besitzen ein Metallatom im Zentrum des Moleküls, zu deren Vertretern z.B. das Chlorophyll (Mg^{2+}) oder das Hämoglobin (Fe^{2+}) zählen. In dieser Arbeit wird als Metallzentrum das Cu^{2+} -Ion benutzt, da deren Soret-Band (ca. 400 nm) mit dem lokalisierten Oberflächenplasmon von Silber-Nanopartikeln gut übereinstimmt. Dieses macht es zu einem idealen Kandidaten für die Untersuchung von Kopplungsmechanismen zwi-

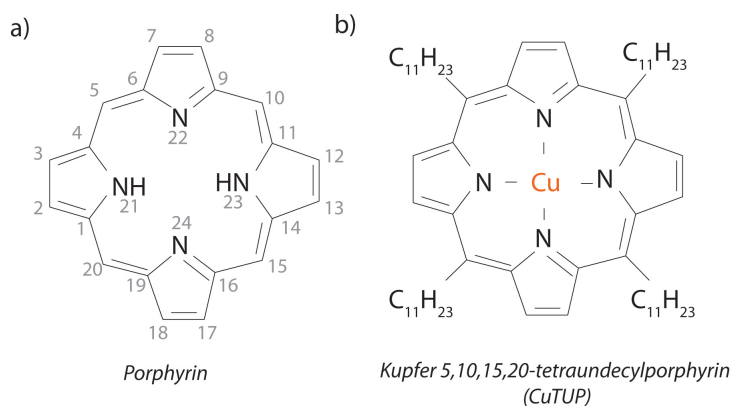


Abbildung 3.1: Strukturformel von (a) Porphyrin mit Nummerierung und (b) CuTUP.

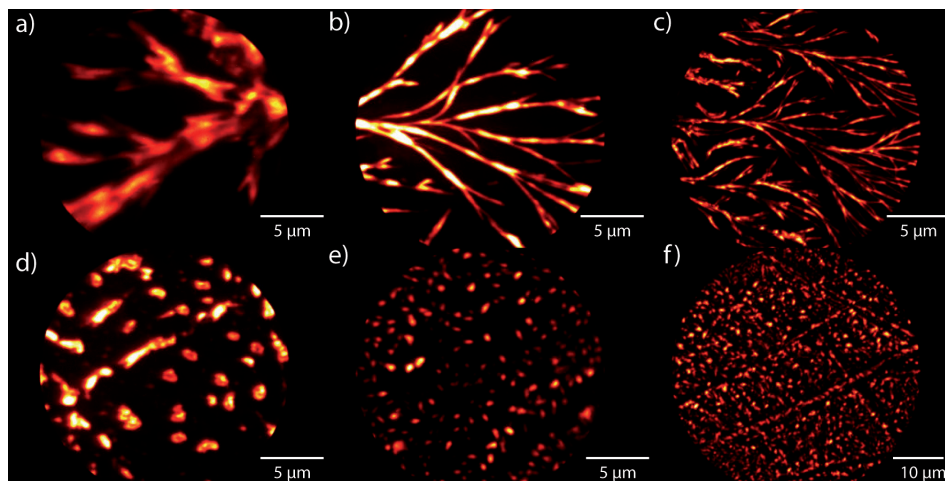


Abbildung 3.2: PEEM-Aufnahmen von CuTUP-Aggregaten auf natürlich oxidierten Silizium. Die CuTUP-Aggregate besitzen unterschiedliche Morphologien von runden Aggregaten, zu Stäben, bis hin zu verästelten Strukturen in unterschiedlichen Größen.

schen Aggregaten und Nanopartikeln. Eine weitere wichtige Funktion entsteht durch die Liganden, die einen entscheidenden Einfluss auf die Löslichkeit und Strukturbildung der Molekülaggregate haben. Die Liganden schwächen die Bindungen zwischen den Molekülen, wodurch die supramolekularen Kristallite wieder gelöst werden können. Es werden Undecyl ($C_{11}H_{23}$) Gruppen an den meso Positionen (5, 10, 15, 20) des Porphyrin als Liganden verwendet (Abb. 3.1), die bereits ausführlich als selbstorganisierte Monolagen in der Arbeitsgruppe von Prof. Speller untersucht wurden [85–87]. Das CuTUP wurde von J. A. A. W. Elemans (Universität Nijmegen) in Pulverform synthetisiert. Anschließend wird $1\ \mu\text{l}$ einer $0.1\ \text{mM}$ Lösung (in n-Heptan gelöst) auf die Probenoberfläche getropft. Aufgrund des geringen Dampfdrucks verflüchtigt sich das n-Heptan, so dass ein kaffeeleckartige Trocknungsstruktur übrig bleibt. Auf diese Weise wird eine heterogene Probe erzeugt, die Molekülaggregate in den Trocknungsringen aufweist und außerhalb der Ringe eine saubere Probenoberfläche (z.B. HOPG) besitzt, die für viele Messungen als Referenz benutzt wird. Die Trocknungsdynamik beeinflusst dabei wesentlich die Strukturbildung durch den Molekülstrom nach außen. Es entstehen viele verschiedene Aggregate angefangen von runden Formen, zu Stäben, bis hin zu verästelten Aggregaten in verschiedenen Größen (Abb. 3.2).

AFM-Studien zeigen typische Höhen der Äste von $20\ \text{nm}$ bis $150\ \text{nm}$, die bis zu $1\ \text{cm}$ lang werden können. Die Breiten der Aggregate können, durch die Geometrie der AFM-Spitze nur abgeschätzt werden und liegen im Bereich zwischen $200\ \text{nm}$ und $800\ \text{nm}$. Diese Strukturen entstehen auf einer Vielzahl von Oberflächen (HOPG, oxidiertes Silizium, Gold und Quarzglas).

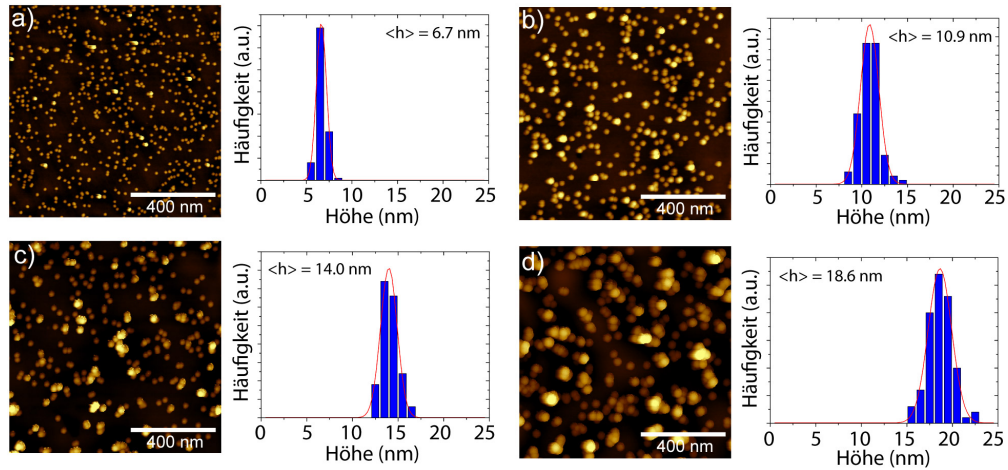


Abbildung 3.3: AFM-Messungen von Kupfer-Nanopartikeln auf Quarzglas mit korrespondierenden Höhen-Histogrammen. Die Quadrupol Spannung des Massenselektors liegt bei (a) ± 100 V, (b) ± 400 V, (c) ± 950 V und (d) ± 2000 V. Nach [HH5]

3.1.2 Erzeugung von Nanopartikeln

In dieser Arbeit kamen zwei Clusterquellen zur Erzeugung von Nanopartikeln zum Einsatz: Die ACIS (*Arc Cluster Ion Source*) und eine Magnetron-Sputterquelle. Die ACIS wurde für *ex situ* Präparation verwendet und vorbereitend für zukünftige *in situ* Depositionen mit dem PEEM verbunden (siehe Abb. 3.6 und Abb. 3.7). Für die Experimente am FLASH, zur Formuntersuchung von Silber-Nanopartikeln (Kapitel 4), ist eine stetig laufende Quelle über mehrere Stunden von entscheidender Bedeutung. Diese erreicht hier nur die Magnetron-Sputterquelle, da die ACIS schnell durch Ablagerungen verstopft und typischerweise eine Laufzeit von unter 30 min hat. Die Magnetron-Sputterquelle wurde neben Voruntersuchungen für die Experimente am FLASH auch zur Deposition für optische Untersuchungen eingesetzt (siehe Kapitel 5.3). Eine typische Größenverteilung nach Massenseparation ist in Abb. 3.3 dargestellt. Beide Clusterquellen werden näher in Anhang A.1 beschrieben.

3.2 Streuexperimente am FLASH

Der Aufbau zum Abbilden des Streulichts von Silber-Nanopartikeln beim Beschuss mit extrem ultravioletter Strahlung (EUV) ist in Abb. 3.4 zu sehen. Die gezeigten Experimente wurden an der Beamline 1 am FLASH mit 100 fs-Pulsen bei 92 eV (13.5 nm), einer Leistung von $10^{14} - 10^{15} \text{ Wcm}^{-2}$ und einem Fokus von $\approx 20 \mu\text{m}$ durchgeführt. Alle Experimente am FLASH sind in Kooperation mit der AG Möller von der TU Berlin durchgeführt worden, die maßgeblich die Koordination und

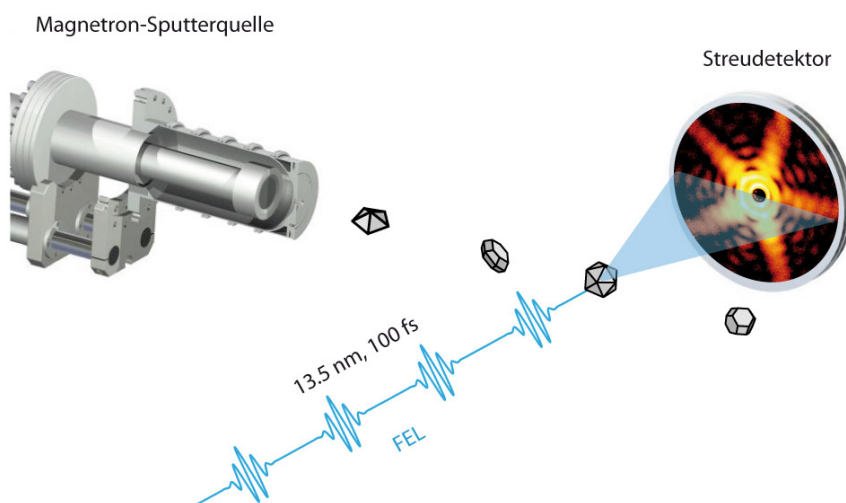


Abbildung 3.4: Aufbau des Streuexperiments am FLASH. Trifft ein Nanopartikel einen fs-Puls des FEL entsteht ein Streulicht auf dem Detektor. Aus [HH4].

Durchführung der Streuexperimente übernommen haben. Im Rahmen dieser Arbeit ist in Zusammenarbeit mit der AG Meiwes-Broer (Uni Rostock) die Implementierung und der Betrieb der Magnetron-Sputterquelle, sowie ein großer Teil der Datenauswertung beigetragen worden (siehe Kapitel 4). Nach dem Erzeugen der Nanopartikel folgen zwei differentielle Druckstufen an die sich die Hauptkammer anschließt. Dort herrscht ein Druck von ca. 10^{-8} mbar. In der Hauptkammer befindet sich die Wechselwirkungszone des FEL's mit dem Clusterstrahl. Eine Schwierigkeit liegt im Finden des räumlichen Überlapp zwischen dem FEL und dem Clusterstrahl. Da die kinetische Energie der über 100 nm großen Partikel zu hoch ist, um diese mit elektrostatischen Linsen und Ablenkplatten auszurichten, muss die gesamte Clusteranlage gegenüber der Hauptkammer justierbar sein. Die Gestelle der Hauptkammer und der Clusteranlage sind beide voneinander entkoppelt. Mittels eines Schienensystems wird die Clusteranlage ausgerichtet und zusätzlich über einen beweglichen Federfuß entlastet. Die Hauptkammer selber wird über Schrittmotoren gegenüber dem FEL ausgerichtet.

Mit einem MCP/Phosphorschirm werden die Streubilder abgebildet. Der Detektor hat einen Durchmesser von 75 mm und liegt 47 mm hinter der Wechselwirkungszone. Damit bildet der Detektor einen Streuwinkel bis zu 39° ab. Das sichtbare Licht des Phosphorschirms wird über einen 45° Spiegel umgelenkt und über eine CCD-Kamera außerhalb des Vakuums detektiert. Der FEL verlässt den Wechselwirkungsbereich über ein mittiges Loch im Streudetektor.

Zur Überwachung und Ausrichtung der Clusterquelle dient ein elektrostatischer Quadrupol in Clusterstrahlrichtung hinter der Wechselwirkungszone. Da nur wenig Platz zur Verfügung stand, wurde im Rahmen der Arbeit ein neuer elektrostati-

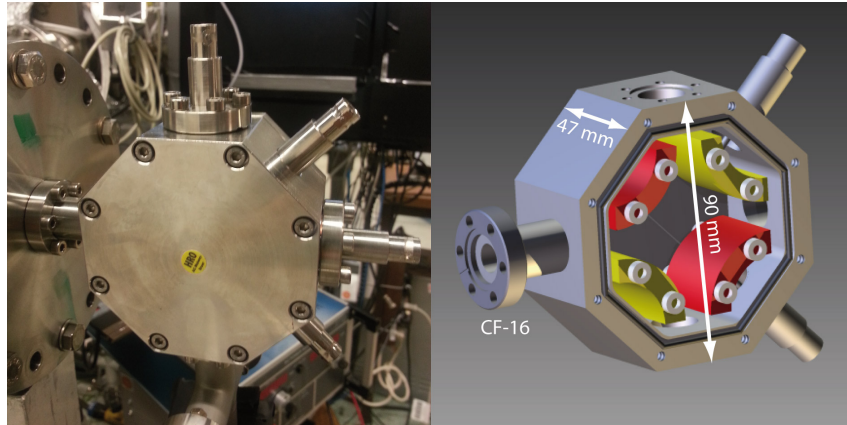


Abbildung 3.5: Foto (links) und 3D-Modell (rechts) des kompakten elektrostatischen Quadrupols (Mini-Quadrupol).

schen Quadrupol konstruiert. Dieser basiert auf der Anordnung der Elektroden des Massenseparators, der in [HH5] beschrieben ist. Die Länge der Elektroden wurde jedoch drastisch von 120 mm auf 30 mm reduziert. Störenden Randeffekte der Elektroden können durch Simulation der Propagation der Ionen mit der Software *Simion* weitgehend ausgeschlossen werden. Der Mini-Quadrupol ist unter Abb. 3.5 gezeigt.

3.3 Photoemissions-Elektronenmikroskopie Anlage

3.3.1 UHV PEEM-Anlage

Zu Beginn des Projekts wurde eine neue PEEM-Anlage der Firma FOCUS beschafft. Geliefert wurde die Anlage im Mai 2011 inklusive einer Schleuse, einer Hauptkammer, einem Manipulator mit Probenheizung, einer Quecksilberdampfampe und einem Gegegenfeldanalysator (IEF, *imaging energy filter*). Das PEEM hat abhängig von der Probenart eine laterale Auflösung von typischerweise 60 nm und einen Druck von $2 \cdot 10^{-10}$ mbar in der Hauptkammer. Eine ausführliche Beschreibung der Funktionsweise des PEEM's ist unter Kapitel 2.4.2 zu finden. Der IEF hat eine spezifizierte Energieauflösung von unter 100 meV.

Zur Untersuchung von Nanopartikeln und Molekülaggregaten wurde die Anlage (Abb. 3.6 links) für die Probenpräparationen im UHV erweitert und mit einer Clusterquelle und einem fs-Lasersystem ausgestattet. Ein schematischer Aufbau der PEEM-Anlage ist in Abb. 3.7 dargestellt. Zu Beginn wurde die Anlage mit einem LEED zur Kontrolle der Probenpräparation ergänzt. Weiterhin wurden zwei Metallverdampfer für die Beschichtung mit Gold und Silber konstruiert und eine Sputterkanone angebaut. Für die *in situ* Probenpräparation und zur Kontrolle der UHV-Bedingungen dient ein Massenspektrometer (e-Vision 2, MKS). Eine weitere

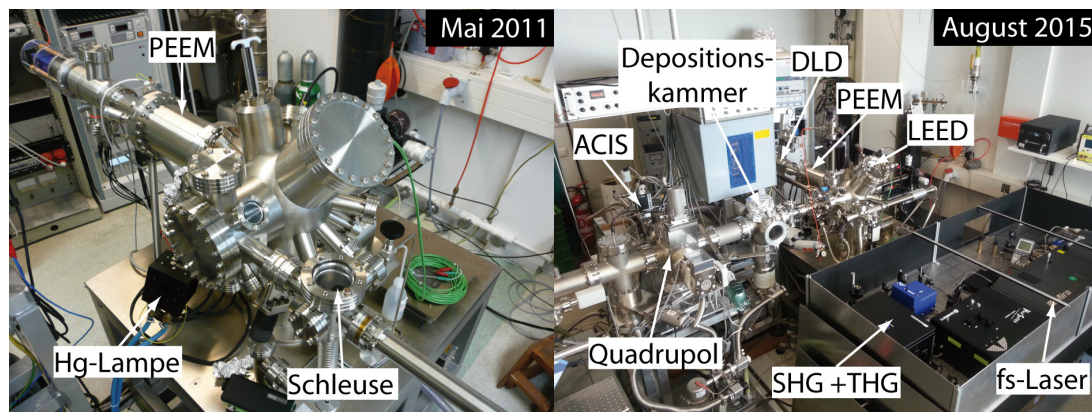


Abbildung 3.6: Fotos der PEEM-Anlage kurz nach der Neubeschaffung im Mai 2011 (links) und nach zahlreichen Umbauten im August 2015.

Neuerung ist der Aufbau eines Probenlagers für bis zu acht Proben. Das Probenlager besitzt zusätzliche Plätze für die Beschichtung mit Silber und Gold aus den Verdampfern und der Deposition von Nanopartikeln aus der ACIS. Zur Kontrolle des Clusterstroms hat das Probenlager einen Faraday Becher. Durch das neue Probenlager mussten zudem die Transferwege neu konzipiert werden. Das Probenlager ist dabei optisch gut zugänglich durch einen CF-250 Flansch mit vier CF-40 Fenstern. Über diesen Flansch ist die ACIS Anlage verbunden. Die Verbindungsstrecke zur ACIS wurde mit einer zusätzlichen elektrostatischen Linse, einem Gitter zur Messung des Clusterstroms und einer Depositionskammer ausgestattet. Die Proben können aus der Depositionskammer über eine UHV-Schnellverschluss-Tür herausgenommen werden. Das darin befindliche Probenlager kann für Depositionen in der PEEM-Anlage aus dem Clusterstrahl rotiert werden. Das Probenlager im Verbindungsaufbau zwischen dem PEEM und der ACIS hat ebenfalls Platz für bis zu acht Proben und besitzt zur Ausrichtung der Proben auf den Clusterstrahl einen Faraday Becher. Im November 2012 wurde das PEEM mit einen Delay Line Detector (DLD) erweitert. Dieser kann über einen Manipulator in die Bildebene des PEEM gebracht werden und ersetzt dann die CCD-Kamera. Der DLD zählt das Elektronenpaket vom MCP auf dem 2D-Detektor mit einer Zeitauflösung von < 250 ps. Eine detaillierte Umrechnung zwischen der Flugzeit und der kinetischen Energie der Elektronen ist in Anhang A.2 beschrieben. Die laterale Auflösung des PEEM's wird dabei erhalten. Der Vorteil dieser orts aufgelösten Photoelektronen Spektroskopie ist, dass das Spektrum direkt gemessen wird und nicht mehr die Probenspannung durchgefahren werden muss, wie beim IEF, um lediglich ein integriertes Spektrum zu erhalten. Die Energieauflösung ist mit 50 meV spezifiziert. Weitere Details zum DLD stehen unter Kapitel 2.4.2. Durch die Neubeschaffung eines fs-Lasersystems im März 2014 wurden zeit- und orts aufgelöste Mehrphotonen-Photoemissionsspektroskopie Messungen ermöglicht.

Die beim PEEM eingesetzten Anregungsquellen werden nachfolgend vorgestellt.

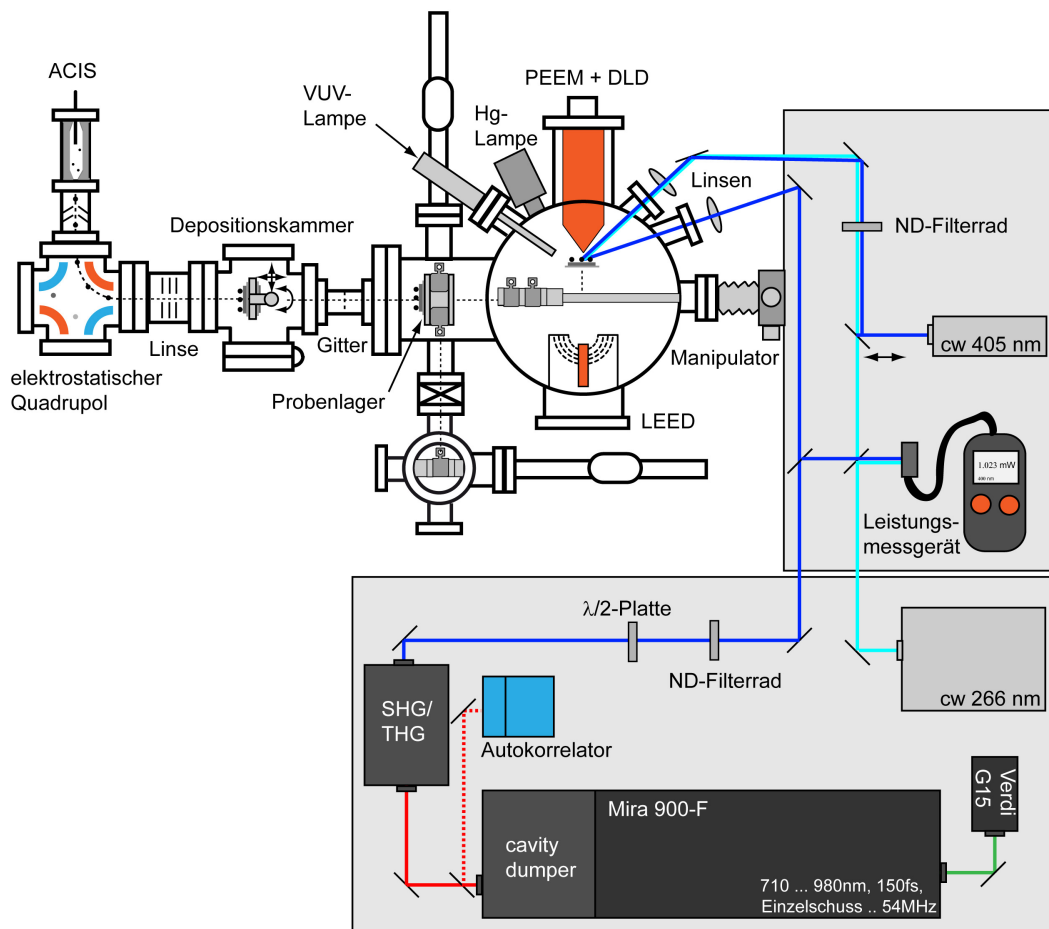


Abbildung 3.7: Schematischer Aufbau der PEEM-Anlage mit der Clusterquelle ACIS und dem Laseraufbau.

3.3.2 Anregungsquellen für die Photoemission

Beim PEEM liegt ein zentrales Augenmerk auf den Anregungsquellen der Photoelektronen. Bei der Installation besaß das PEEM eine Quecksilberdampfampe (Hg-Lampe), die mit 4.9 eV aber genügend Energie liefert um die Austrittsarbeit bei den meisten Metallen zu überwinden. Weitere Quellen, wie der cw-Laser mit 405 nm (100 mW) und 266 nm (10 mW) sind später gekommen. Anfang Januar 2016 wurde eine VUV-Lampe (HIS-13, Focus) installiert, die mit verschiedenen Edelgasen betrieben werden kann. He I hat z.B. eine Emissionslinie bei 21.2 eV und liefert einen Photonenfluss von $> 10^{16}$ Photonen/s · sr. Dieses ermöglicht die Aufnahme von UPS-Spektren mit dem IEF von Materialien mit hoher Austrittsarbeit.

Zur Untersuchung von Mehrphotonen Anregungen in Silber-Nanopartikeln (Kapitel 4) und Molekülaggagaten (Kapitel 6) sind meistens sehr hohe Leistungsdichten erforderlich. Diese können häufig nur von fs-Lasern erreicht werden. Der verwendete Titan:Saphir Laser (Mira 900-F, Coherent) besitzt eine Pulsdauer von 200 fs und

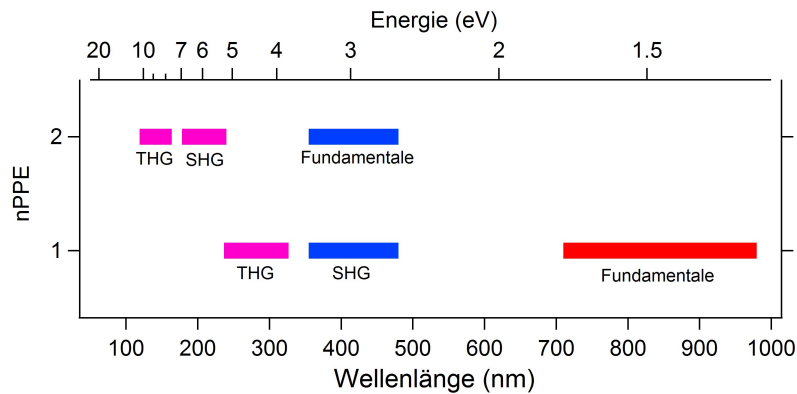


Abbildung 3.8: Wellenlängenbereich des fs-Lasers inklusive der zweiten (SHG) und dritten Harmonischen (THG) bei einem Ein-Photonen Photoemissions- (1PPE) und Zwei-Photonen Photoemissions-Prozess (2PPE).

wird von einem cw 532 nm (Verdi-15, Coherent) mit maximal 15 W optisch gepumpt. Der Resonator des Lasers ist mit einem *cavity dumper* (pulse-switch, APE) erweitert und ermöglicht eine Variation der Wiederholrate des Lasers vom Einzelschuss bis hin zu 54 MHz. Mit der Variation der Wiederholrate können spezielle Pump-Probe Experimente durchgeführt werden (siehe 2.4.2). Da der DLD, wegen der Datenübertragungsrate nur mit maximal 9 MHz betrieben werden kann, muss die Grundfrequenz des Lasers (54 MHz) reduziert werden. Neben einem Frequenzteiler oder einer Pockels-Zelle hat der *cavity dumper* damit deutliche Intensitätsvorteile. Der *cavity dumper* akkumuliert die Pulsenergie bis ein Puls ausgekoppelt wird, im Gegensatz zu einer Pockels-Zelle, die lediglich den n-ten Puls auskoppelt. Dabei wird standardmäßig eine Pulsenergie von 20 nJ bei einer Wiederholrate von 1 MHz erreicht.

Zum Auffinden der genauen Lage des Mie-Plasmon von Nanopartikeln oder zum Anregen des Soret-Bands in CuTUP muss die Wellenlänge des Lasers durchstimmbar sein. Der Mira 900-F ist mit dem *cavity dumper* zwischen 710 nm und 980 nm variierbar. Für höhere Energien wird die zweite (SHG) und dritte Harmonische (THG) erzeugt. Die Wellenlängenkonversion wird mit einem HarmoniXX von APE realisiert. Damit lässt sich ein weiter Wellenlängenbereich von 237 nm bis 980 nm erzielen, mit Lücken zwischen 490 nm und 710 nm und zwischen 325 nm und 355 nm (Abb. 3.8). Für polarisationsabhängige Messungen wird die Polarisation durch ein $\lambda/2$ -Plättchen gedreht. Bei der Einkopplung ins PEEM wird der Laserstrahl mit einem motorisierten Spiegel auf die Probe positioniert. Der Laser trifft die Probe unter einem Winkel von 65° zur Oberflächennormalen. Je nach Experiment wird der Laserstrahl vor der Probe noch fokussiert. Für den UV-Bereich sind spezielle UHV-Fenster aus Calciumfluorid eingebaut, die einen Transmissionsbereich von über 90 % in einem Wellenlängenbereich von 200 nm bis 7000 nm besitzen.

In diesem Kapitel sollen die geometrischen Formen von einzelnen freien Silber-Nanopartikeln charakterisiert werden. Die Entstehung der Formen ist das Resultat aus dem Wechselspiel zwischen dem thermodynamischen Gleichgewicht und dem Überleben von metastabilen Anfangszuständen während des Wachstums. Nanopartikel wechselwirken bei der Deposition auf einer Oberfläche mit dieser, was zur Formänderungen durch Adhäsionskräfte führen kann. Um die natürliche Form, ohne Einfluss vom Substrat studieren zu können, werden die Partikel im freien Strahl gemessen. Mit Hilfe von Beugungsexperimenten mit VUV-Pulsen am FLASH wird die dreidimensionale Struktur einzelner Nanopartikeln bestimmt. Die Untersuchungen der Formen ist das Resultat einer Kollaboration und wurde in [HH4] veröffentlicht und wird nachfolgend erläutert.

Aufbau der Kollaboration

Dieses Projekt ist in Kollaboration mit den Arbeitsgruppen von Thomas Möller (Technische Universität Berlin) und Thomas Fennel (Universität Rostock) durchgeführt worden. Die Gruppe von Thomas Möller brachte ihre breite Expertise auf dem Gebiet der Beugungsexperimente an nichtmetallischen Clustern ein. Dieser experimentelle Aufbau wurde im Rahmen dieser Arbeit durch eine Metallcluster-Anlage erweitert. Die erzielten Ergebnisse sind auf insgesamt drei Messzeiten entstanden, wobei die in dieser Arbeit analysierten Daten vorrangig aus den ersten beiden Messzeiten stammen. Die experimentellen Daten sind zusammen mit Ingo Barke (AG Meiwes-Broer, AG Speller) aufbereitet und analysiert worden. Die Gruppe von Thomas Fennel unterstützte die Auswertungen zusätzlich durch FDTD- und Mie-Rechnungen.

4.1 Datenaufnahme und -aufbereitung

Der experimentelle Aufbau ist bereits unter Kapitel 3.2 beschrieben. Der Detektor besitzt eine Fläche von 1040×1392 Pixeln und eine Farbtiefe von 8 Bit. Bei den Bildern werden Fehlerpixel korrigiert und ein Hintergrundbild abgezogen (siehe Anhang A.4).

Bei der ersten Messzeit wurden insgesamt 300.000 Streubilder von Silber-Nanopartikeln aufgenommen, von denen 25.000 ein erhöhtes Signal aufwiesen, das vorwiegend von kleineren Clustern oder Agglomeraten stammt. Für eine weitere detaillierte Auswertung eigneten sich von denen etwa 1.000 Bilder, zur Bestimmung der

Form, Größe und Orientierung. Die Sortierung der „Treffer“, also der Streubilder mit einer ausreichender Intensität und Größe der Cluster, erfolgt in einem zweistufigen Prozess. Zunächst werden alle Streubilder über einen Schwellwert der Intensität vorab sortiert, wodurch nur noch etwa 25.000 Bilder übrig bleiben. Je nach Größe der Cluster variiert die Anzahl der gemessenen Beugungsringe auf dem Detektor. Je größer dabei der Cluster ist, desto mehr Ringe werden gemessen. Kleine Cluster erzeugen nur einen runden hellen Bereich im Zentrum, der die erste Ordnung des Streubildes darstellt und eine ähnliche Gesamtintensität im Vergleich zu Streubildern von großen Clustern mit mehreren Beugungsringen haben kann. Bei größeren Clustern werden in den Beugungsbildern zusätzliche Streifen, die durch die Facetten des Clusters entstehen, sichtbar. Diese Streifen gehen vom Zentrum radial nach außen und erzeugen in den Bildern eine Asymmetrie, die es im Prinzip ermöglicht große Cluster von kleinen automatisiert zu unterscheiden. Durch die Vielfalt der Streubilder bleibt es aber nicht aus, in einem zweiten Schritt die Bilder manuell zu sortieren.

4.2 Weitwinkel-Streuung

Für eine 3D-Charakterisierung von Nanopartikeln ist es essentiell auch größere Streuwinkel zu detektieren. Zur Veranschaulichung wird der Streuprozess in Born-Näherung betrachtet. Die Born'sche Näherung beschreibt bei der Störungstheorie von gestreuten Wellen die niedrigste Ordnung der Störungsreihe. Dabei wird nur Einfachstreuung berücksichtigt und es wird vernachlässigt, dass die Atome des Clusters wiederum selber Wellen erzeugen und auf andere Atom wirken (Mehrfachstreuung). In dieser Näherung gilt für die Streuintensität im Fernfeld:

$$I(\mathbf{q}) \propto \left| \int \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d^3r \right|^2, \quad (4.1)$$

mit der Streudichte $\rho(\mathbf{r})$. Wird der Vektor \mathbf{r} weiterhin in eine parallele \mathbf{r}_{\parallel} und senkrechte \mathbf{r}_{\perp} Komponente bezüglich des Projektionsvektors $\mathbf{n}_p = \mathbf{k}_{in} + \mathbf{q}/2$ zerlegt, kann das Streuintegral umgeschrieben werden zu:

$$I(\mathbf{q}) \propto \left| \int \rho(\mathbf{r}_{\perp}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d^2r_{\perp} \right|^2 \quad (4.2)$$

und entspricht der Fouriertransformierten der Streudichte $\rho(\mathbf{r}_{\perp})$ auf der projizierten Fläche mit dem Normalenvektor \mathbf{n}_p :

$$I(\mathbf{q}) \propto \mathcal{F}\rho(\mathbf{r}_{\perp}). \quad (4.3)$$

Der Streuvektor steht stets senkrecht zur projizierten Fläche.

Bei der Kleinwinkelstreuung ist $|\mathbf{q}| \ll |\mathbf{k}_{in}|$, wodurch $\mathbf{n}_p \parallel \mathbf{k}_{in}$ gilt und die gestreute elektromagnetische Welle im Fernfeld durch eine 2D-Fouriertransformation der

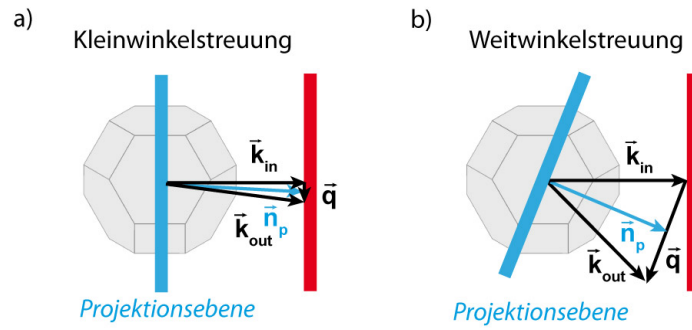


Abbildung 4.1: Geometrie bei der a) Klein- und b) Weitwinkelstreuung. Im Kleinwinkelbereich ($|\mathbf{q}| \ll |\mathbf{k}_{in}|$) ist $\mathbf{n}_p \parallel \mathbf{k}_{in}$ und das Streubild entspricht der Fouriertransformierten der projizierten Streudichte in Strahlrichtung. Das so erhaltene Bild besitzt keine 3D-Information. Bei der Weitwinkelstreuung ($|\mathbf{q}| \approx |\mathbf{k}_{in}|$) ändert sich die projizierte Fläche in Abhängigkeit von \mathbf{q} innerhalb eines Bildes. Diese „quasi-tomographische“ Aufnahme enthält die 3D-Information des Nanopartikels. Nach [HH4].

projizierten Streudichte des Nanopartikels beschrieben werden kann (siehe Abb. 4.1 a). Ein solches Streubild hat lediglich nur eine zweidimensionale Information der projizierten Dichte und weist zudem Punktsymmetrie auf.

Im Weitwinkelbereich in dem $|\mathbf{q}| \approx |\mathbf{k}_{in}|$ gilt, hängt die projizierte Fläche stark von \mathbf{q} ab ($\mathbf{n}_p \parallel \mathbf{k}_{in} + \mathbf{q}/2$). Damit ändert sich bei der Weitwinkelstreuung die projizierte Fläche mit \mathbf{q} und ermöglicht eine Art Tomographie des Nanopartikels in einem Bild (siehe Abb. 4.1 b). Die Streubilder besitzen so die 3D-Information des Nanopartikels und sind nicht mehr zwingend punktsymmetrisch.

4.3 Morphologie von Silber-Nanopartikeln

Die experimentellen Streubilder weisen eine hohe Vielfalt unterschiedlicher Strukturen auf. Unter diesen befinden sich hoch-symmetrische Bilder mit zwei-, drei-, fünf- und sechs-zähliger Symmetrie, wie sie auf der linken Spalte in Abb. 4.2 a)-d) gezeigt sind. Die ungerade Anzahl der Symmetrieachsen demonstriert, dass im Weitwinkelbereich gemessen wurde und die 3D-Information der Nanopartikel enthalten ist. Die Herausforderung liegt in der Aufdeckung der Form der Nanopartikel aus den Streubildern. Einen Zugang bilden Methoden, welche über die Rekonstruktion der Phaseninformationen die 3D-Form der Nanopartikel gewinnen [88, 89]. Diese sind jedoch zum einen sehr rechenintensiv und werden zusätzlich durch das fehlende Streusignal im Zentrum, wegen des Lochs im Detektor, erschwert. Zudem ist eine 3D-Rekonstruktion auf die Born'sche Näherung angewiesen, die hier wegen der Absorption nicht mehr gegeben ist. Eine alternative Möglichkeit bildet die hier verwendete MSFT-Methode (siehe Kapitel 2.2.2). Mit ihr werden Streubilder mit einer

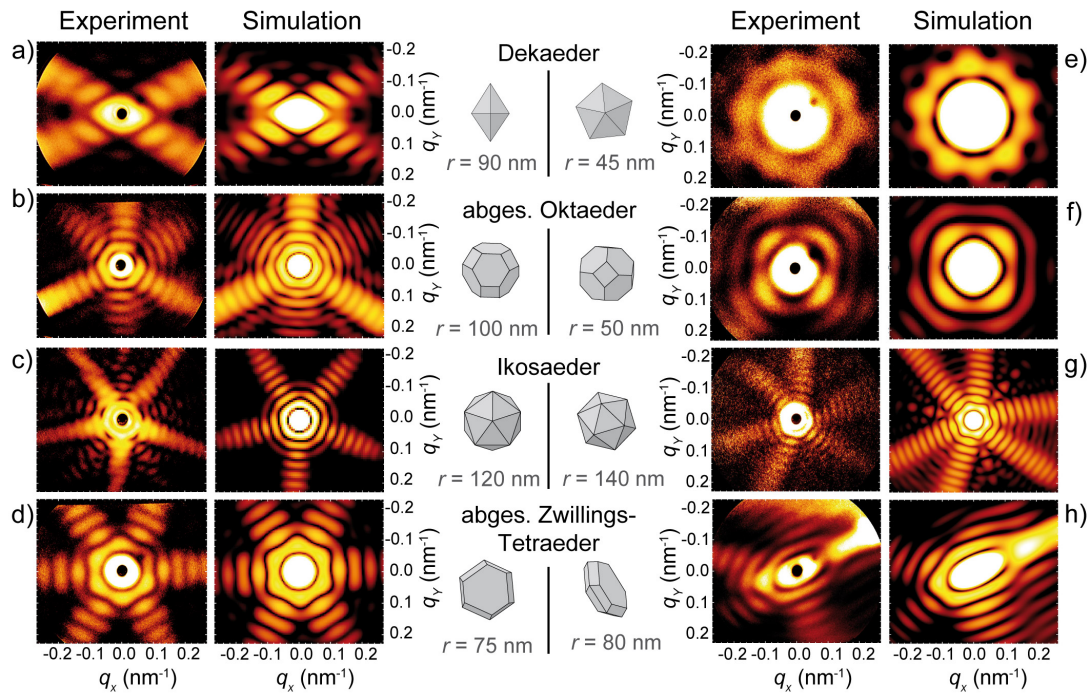


Abbildung 4.2: Vergleich zwischen experimentellen und simulierten Streubildern von einzelnen Silber-Nanopartikeln (beide logarithmisch skaliert). Die Simulationen basieren auf der MSFT-Methode. Die Nanopartikel sind in der mittleren Spalte so orientiert, wie sie aus der Strahlrichtung zu sehen sind. Für eine Form sind jeweils links und rechts zwei verschiedene Orientierungen gezeigt. Die Größe der Partikel ist über eine einhüllende Kugel bestimmt. Nach [HH4].

definierten Form, Größe und Richtung simuliert und die Parameter so angepasst, dass die Simulation mit dem Streubild bestmöglich übereinstimmt. Dieses ist nur möglich, da die MSFT-Methode sehr effizient ist und eine schnelle Berechnung ermöglicht. Die Methode ist mit einer vereinfachten Absorption von Ingo Barke in *Igor WaveMetrics* implementiert und im Rahmen dieser Arbeit durch die simulierten Geometrien erweitert worden. Der Vergleich zwischen dem Experiment und der Simulation ist in Abb. 4.2 zu sehen und zeigt selbst in der Feinstruktur eine gute Übereinstimmung. Im Vergleichsdatensatz der Formen des Simulationsprogramms sind alle Platonischen Körper und Archimedische Körper bis zu 92 Facetten (z.B. abgeschrägter Dodekaeder), und für Silber-Nanopartikel typische Formen, wie Dekaedere, Inodekaeder, usw. enthalten. Körper mit einer höheren Anzahl an Facetten ähneln zunehmend einer Kugel und werden durch Mie-Ringe ohne charakteristische Streifen dominiert. Durch den Vergleich sind folgende Formen identifiziert worden und in Abb. 4.2 gezeigt: a) Dekaedere, b) abgeschnittene Oktaeder, c) Ikosaeder und d) flache abgeschnittene Zwillingstetraeder. Da die Nanopartikel im Strahl zufällig orientiert sind, lassen sich auch Streubilder der selben Form bei unterschiedlicher

Orientierung finden (Abb. 4.2 e-h). Die Größe der Partikel variiert zwischen 45 nm und 140 nm im Radius. Zur Identifizierung der Form und Orientierung sind Folgende Beobachtungen hilfreich:

- i) Im Zentrum entspricht das Beugungsbild im Wesentlichen der projizierten Streudichte in Strahlrichtung. Beim Dekaeders entsteht so eine Raute (Abb. 4.2 a) und beim abgeschnittenen Oktaeder eine Rechteck (Abb. 4.2 f). Verursacht wird dieses durch den Übergang zur Kleinwinkelstreuung für kleine Streuwinkel, bei dem nur noch die projizierte Streudichte eine Rolle spielt. Hier gilt auch Punktsymmetrie.
- ii) Die Streifen bilden sich entlang von Facetten aus. So kann die Anzahl und der Winkel der Facetten zueinander abgeschätzt werden.
- iii) Facetten unterschiedlicher Formen haben unterschiedliche Streifen. Beim abgeschnittenen Oktaeder in Abb. 4.2 b) besitzt dieser in Strahlrichtung neben dem zentralen Pentagon drei weitere Pentagone und drei Quadrate. Die Pentagone und Quadrate wechseln sich ab und führen so zu einer alternierenden Änderung der Streifen im Streubild.
- iv) Größere Partikel haben dichter liegende Beugungsringe auf den Streifen, deren Abstand $\Delta|\mathbf{q}_{||}|$ die Größe bestimmt. Für eine Kugel gilt nach der Mie-Theorie (Kapitel 2.2.1) $\Delta|\mathbf{q}_{||}| = \pi/r$.

4.4 Vergleich zwischen MSFT und FDTD

Zur Verifizierung der Verlässlichkeit der MSFT-Methode und der Rolle der Absorption sind anhand des experimentellen Streubildes aus Abb. 4.2 b) verschiedene Simulationen miteinander verglichen worden. In Abb. 4.3 a) ist das Streubild innerhalb der Kleinwinkelstreuung simuliert und entspricht demnach nur der 2D-Fouriertransformation der projizierten Streudichte in Strahlrichtung. Die Simulation besitzt Punktsymmetrie und deckt sich nicht mit der dreizähligen Symmetrie aus dem Streubild. In der Weitwinkelstreuung ohne Absorption (Abb. 4.3 b) entsteht bei der MSFT-Rechnung die Punktsymmetrie. In Abb. 4.3 c) ist die MSFT-Rechnung inklusive Absorption, entsprechend dem Lambert-Beer'schen Gesetz, dargestellt. Verglichen zum Fall ohne Absorption, führt dieses zu einer Verschmierung und Verbreiterung der Beugungsstreifen und zu einer erhöhten Intensität bei größeren Streuwinkeln. Für eine akkurate Beschreibung des Streuproblems sind FDTD-Rechnungen in der Arbeitsgruppe von Prof. Fennel, mit der komplexen Permittivität für Festkörper Silber bei 13.5 nm Anregung, berechnet worden. Dieses beinhaltet die volle Absorption mit Mehrfachstreuung. Der Vergleich zwischen MSFT mit Absorption

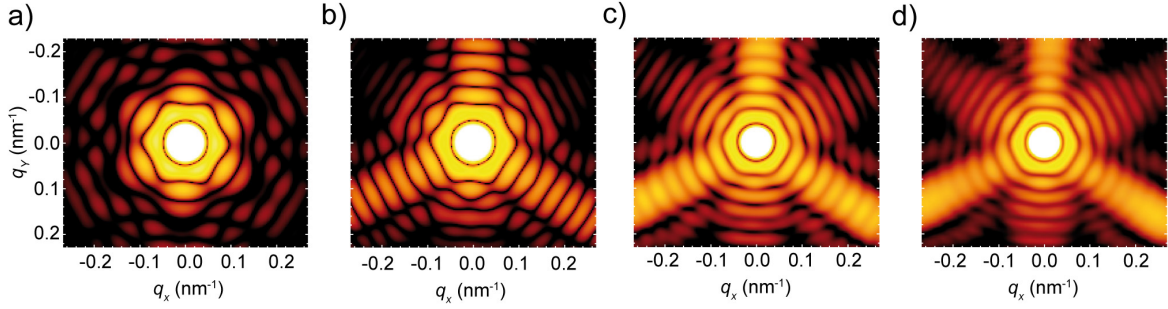


Abbildung 4.3: Vergleich verschiedener Simulationen mit unterschiedlichen Näherungen.

Die Simulationen korrespondieren zum abgeschnittenen Oktaeder aus Abb. 4.2 b). a) Kleinwinkelstreuung, die nur die 2D Streudichte auf der Projektionsebene beschreibt. b) Weitwinkelstreuung berechnet mit MSFT ohne Absorption. c) Weitwinkelstreuung berechnet mit MSFT und Absorption. d) FDTD mit der komplexen Permittivität von Silber. Nach [HH4].

und FDTD zeigt eine gute Übereinstimmung und unterscheidet sich nur in der Feinstruktur. Für die meisten Fälle reicht die MSFT-Methode zur Bestimmung der Form und Orientierung aus.

4.5 Spekuläre Reflexe

Bei kugelförmigen Nanopartikeln fällt die Einhüllende der Streuintensität für $qR > 10$ entsprechend dem Porod'schen Gesetz mit $(qR)^{-4}$ ab [33]. Die gemessenen Streubilder weisen ebenfalls einen Intensitätsabfall mit steigendem q auf, wobei einige Bilder einen erneuten Anstieg und Wiederabfall über ein Maximum hinweg zeigen (Abb. 4.4 a). Solche Effekte werden durch spekuläre Reflexe an den Facetten der Nanopartikel verursacht. Die Facetten wirken wie Nano-Spiegel und reflektieren die Röntgenstrahlung entsprechend des Reflexionsgesetzes, bei dem der Einfallswinkel gleich dem Ausfallswinkel ist. Der Wellenvektor \mathbf{k}_{out} der reflektierten elektromagnetischen Welle ergibt sich aus:

$$\mathbf{k}_{out} = -2(\mathbf{n} \cdot \mathbf{k}_{in}) \mathbf{n} + \mathbf{k}_{in}, \quad (4.4)$$

mit dem Normalenvektor \mathbf{n} der Facette und dem einfallenden Wellenvektor \mathbf{k}_{in} . Dabei lässt sich nicht nur die Beugung sondern auch die Reflexion im Huygen'schen Bild erklären. Trifft eine ebene Welle auf eine Facette, sind die einzelnen Atome auf dieser Fläche Ausgangspunkt einer Elementarwelle, die miteinander interferieren und zu einem spekulären Reflex führen. Die spekulären Reflexe treten häufig nur unter großen Winkeln auf und sind deswegen nur selten in den Streudaten zu finden. Hanna Kolkman untersuchte in ihrer Bachelorarbeit [90] diese spekulären Reflexe. Sie zeigte, dass beim Streubild in Abb. 4.4 a) neben einem abgeschnittenen

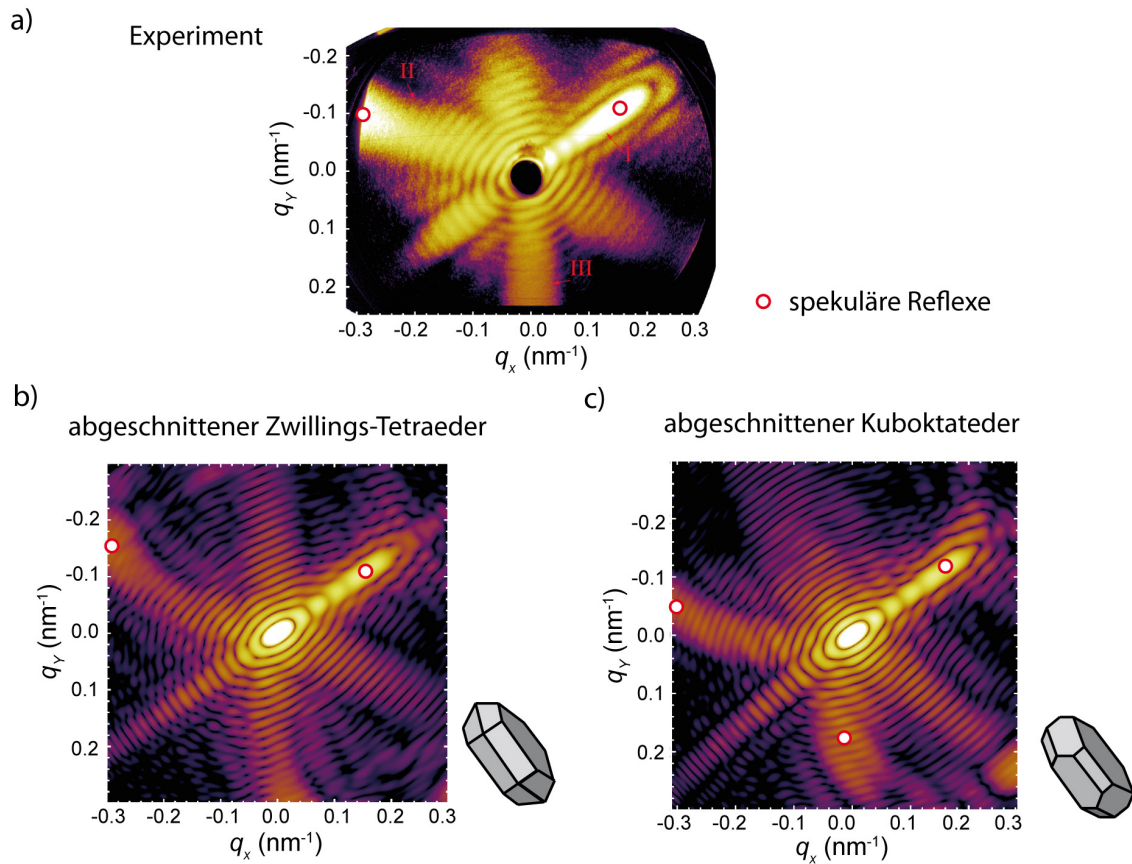


Abbildung 4.4: Vergleich zwischen einem experimentellen Streubild und der Simulation möglicher Formen. In a) ist ein Streubild mit zwei spekulären Reflexen oben rechts und oben links gezeigt, deren Zentrum durch einen Kreis markiert ist. Mögliche zugrunde liegende Formen können ein abgeschnittener Zwillings-Tetraeder b) oder ein abgeschnittener Kuboktaeder c) sein. Nach [90].

Zwillings-Tetraeder (Abb. 4.4 b) auch ein abgeschnittener Kuboktaeder (Abb. 4.4 c) in Frage kommt. Der Vergleich der Feinstruktur und der Winkel der Streifen, zeigt das beide Formen prinzipiell gut mit dem Streubild übereinstimmen und nur leichte Abweichungen auftreten. Eine eindeutige Zuordnung, kann durch die sehr ähnliche Form nicht getroffen werden.

4.6 Zusammenfassung und Diskussion – Form von Nanopartikeln

In Abb. 4.2 konnte gezeigt werden, dass die untersuchten Nanopartikel eine große Vielfalt an Strukturen zeigen. Dabei handelt es sich nur um die identifizierten Formen. Zudem sind aus dem Experiment noch viele Streubilder und Formen unge-

klärt. Alle entdeckten Formen im freien Strahl sind von Depositionsexperimenten für Silber-Nanopartikel bereits bekannt [13–16]. Diese sind jedoch auf der Oberfläche bestimmt worden, mit der sie wechselwirken. Im freien Strahl sind unter der Minimierung der Oberflächenenergie nur abgeschnittene Oktaeder, die eine fcc Struktur besitzen, zu erwarten. Andere metastabile Formen, die keine fcc Struktur besitzen, sind z.B. die beobachteten Dekader und Ikosaeder. Kleine Ikosaeder bauen sich aus Schalen auf und gehen schon bei einigen hundert Atomen in eine fcc Struktur über [17]. Unter Nicht-Gleichgewichtsprozessen können solche Formen jedoch überleben und stammen von Kristallkeimen ab [14, 38] oder bauen sich z.B. aus mehreren Tetraedern [13] auf. Gerade für große Dekader und Ikosaeder ist eine Zusammensetzung aus fünf bzw. 20 Tetraedern bei deponierten Partikeln energetisch günstig [91]. Im freien Strahl konnten hier erstmals solche Formen in einem Größenbereich bis ca. 150 nm beobachtet werden. Denkbar ist, dass die gezeigten metastabilen Formen aus früheren Wachstumsstadien überlebt haben und zu großen Nanopartikeln angewachsen sind. Im Experiment hing die Beobachtung dieser Formen stark von der Kühlung des Targets und der Aggregationsröhre ab. Die Sensibilität auf die Temperatur stützt die These der Nicht-Gleichgewichts Formen. Die flachen Partikel mit einem Aspektverhältnis von 4 zeigen eine 30 – 40% höhere Oberfläche im Vergleich zu einer Kugel, was zu einer hohen Oberflächenenergie führt. Bisher konnten solche anisotropen Partikel nur auf Oberflächen nachgewiesen werden und sind durch Wechselwirkungen zwischen Nanopartikel und der Oberfläche geprägt [92, 93].

Der MSFT-Algorithmus stellt eine sehr starke Methode zur schnellen Identifizierung der Morphologie dar und ist in guter Übereinstimmung mit FDTD-Rechnungen. In Kombination mit der Weitwinkel-Streuung, welche die Bestimmung der 3D-Form einzelner Nanopartikel erlaubt, sind auch komplexere Untersuchungen mit hoher Statistik vorstellbar. In einem bisher noch nicht veröffentlichtem Experiment lag der Fokus auf einem Pump-Probe Aufbau, mit einem 400 nm fs-Laser und dem FEL. Der 400 nm fs-Puls soll resonant das Mie-Plasmon der Nanopartikel anregen und dann zu einem späteren Zeitpunkt mit dem Probe-Puls des FEL's abgebildet werden. Daraus sollen sich neue Erkenntnisse zum Schmelzverhalten von Nanopartikeln oder zu Formumwandlungen dieser ergeben.

Die Entdeckung spekulärer Reflexe in Streubildern ermöglicht die Konzipierung neuartiger Experimente. Bei einem genügend großen Detektor oder geringem Abstand zwischen Wechselwirkungszone und Detektor können deutlich mehr spekulärer Reflexe aufgenommen werden. Damit ist aus deren Lage eine direkte Messung der Form möglich. Das öffnet den Horizont zur Analyse von nicht-regulären Körpern oder Übergangsbereichen zwischen verschiedenen Formen. Bei einer zunehmenden Partikelgröße sind bei deponierten Silber-Nanopartikeln folgende Übergänge beobachtet worden: Dekader \rightarrow Inodekader bzw. Marksdekader \rightarrow Stäbchen [13, 94].

Das vorangegangene Kapitel beschäftigte sich mit der Form von individuellen Nanopartikeln im freien Strahl. Dabei zeigt sich eine Vielfalt von unterschiedlichen Formen, die teilweise ein hohes Aspektverhältnis aufzeigen. Mit der geometrischen Form ändern sich auch die optischen Eigenschaften, wie die lokalisierten Oberflächenplasmonen-Polaritonen (LOPR) der Nanopartikel, wie es in Kapitel 2.1.3 beschrieben wurde. Die in den Nanopartikeln angeregten Plasmonen können als lokalisierter Ausgangsort für die Kopplungen zu anderen Systemen, wie z.B. Molekülen, verwendet werden und so unter anderem die Möglichkeit zur Untersuchung von Exzitonendiffusion bieten. In diesem Kapitel steht die Anregung und orts aufgelöste Messung von Oberflächenplasmonen-Polaritonen (OPP) und LOPR im Zentrum. Diese werden hier an einer Silber-Gitterprobe mit dem PEEM untersucht. Weiterhin wird an deponierten Silber-Nanopartikeln auf Si(111) mit dem PEEM gezeigt, dass mit der Variation der Wellenlänge ein Werkzeug zur selektiven Anregung von Nanopartikeln zur Verfügung steht.

5.1 Oberflächenplasmonen

Die physikalischen Eigenschaften von OPP werden an einer kommerziellen Gitterprobe untersucht. Die Probe besteht aus einem Silizium-Einkristall, in deren Oberfläche durch Elektronenstrahlolithografie Quadrate mit einer Periodizität von $10\ \mu\text{m}$ und einer Grabentiefe von $140\ \text{nm}$ geätzt wurden. Die Dimensionen wurden mit dem AFM verifiziert (Abb. 5.1 a). Zusätzlich ist die Probe mit Silber beschichtet. Die Austrittsarbeit von polykristallinem Silber liegt bei $\phi(\text{poly}) = 4.26\ \text{eV}$ [95] und kann damit bereits von einer Quecksilberdampf-Lampe (Hg-Lampe), die eine Energie von $4.9\ \text{eV}$ besitzt, in einem Einphotonen Prozess überwunden werden. In Abb. 5.1 b) ist eine PEEM-Aufnahme der Gitterprobe unter der Bestrahlung mit der Hg-Lampe gezeigt. Die Gräben zwischen den Inseln zeichnen sich im PEEM durch den Kontrast an den Kanten ab. Vereinzelt sind sehr helle Stellen sichtbar, die durch Partikel im Nanometerbereich entstehen. Die Dispersionsrelation der OPP von Ag zeigen im infraroten Bereich ein asymptotisches Verhalten mit einem Grenzwert von $3.7\ \text{eV}$ [19]. Durch Licht können die OPP jedoch nicht direkt angeregt werden, da die Lichtlinie (Abb. 2.2) die Dispersionsrelation der OPP von Ag nicht schneidet. Es fehlt ein Impulsbeitrag, der z.B. durch Kanten erzeugt werden kann. Zur Anregung der OPP werden hier fs-Laserpulse mit einer Wellenlänge von $400\ \text{nm}$ ($3.1\ \text{eV}$) gewählt, die damit zum einen in der Lage sind Plasmonen anzuregen und zum ande-

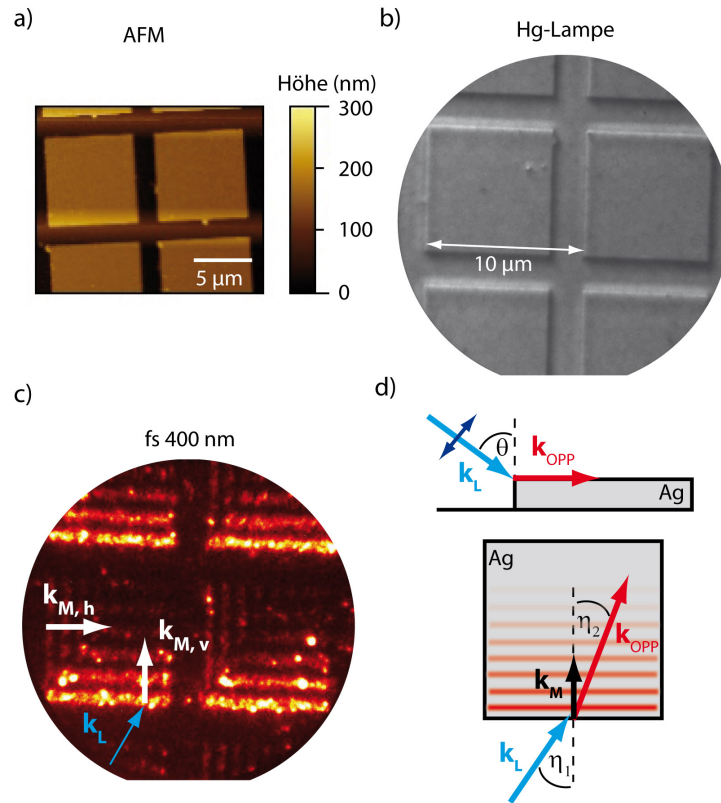


Abbildung 5.1: Untersuchungen einer silberbeschichteten Gitterprobe. Unter a) ist eine AFM-Aufnahme der Silberinseln zu sehen. Bei der Bestrahlung mit der Quecksilberdampfampe wird im PEEM ein weitestgehend homogene Elektronenausbeute gemessen. Bei einem 2PPE-Prozess c) mit einer Energie der fs-Laserpulse von 3.1 eV zeigt sich eine inhomogene Ausbeute, die durch die Erzeugung von OPP an den Kanten und durch LOPR von Nanopartikel geprägt ist. Der schematische Aufbau des Experiments mit dem Wellenvektor des eintreffenden Laserpuls \mathbf{k}_L ist in d) gezeigt. Durch die Überlagerung des elektromagnetischen Feldes des Lasers mit dem Wellenvektor des erzeugten OPP \mathbf{k}_{OPP} entsteht eine Moiré-Bild mit dem Wellenvektor \mathbf{k}_M .

ren die Austrittsarbeit über einen 2PPE-Prozess überwinden können. Die mittlere Laserleistung liegt bei ca. 0.1 mW bei einer Wiederholrate von 1 MHz. Der Laser beleuchtet auf der Probe eine Fläche von ca. $200 \times 400 \mu\text{m}^2$ und erzeugt so Leistungsdichten von etwa 10^7 Wcm^{-2} . In Abb. 5.1 c) ist eine PEEM-Aufnahme bei der Bestrahlung mit 400 nm fs-Pulsen gezeigt. Die Ordnung des Photoemissionsprozesses kann über die Variation der Laserleistung bestimmt werden (siehe Kapitel 2.4.1). Mit der Beziehung $J_n \propto I^n$ wird die Photoemissionsordnung pixelweise bestimmt und daraus eine Photonenordnungskarte erstellt (Abb. 5.2 a). Diese weist eine homogene Verteilung auf. Das Histogramm dieser Ordnungskarte (Abb. 5.2 a) zeigt eine gaußverteilte Photonenordnung mit einem Maximum bei $n = 2.05$. Demnach

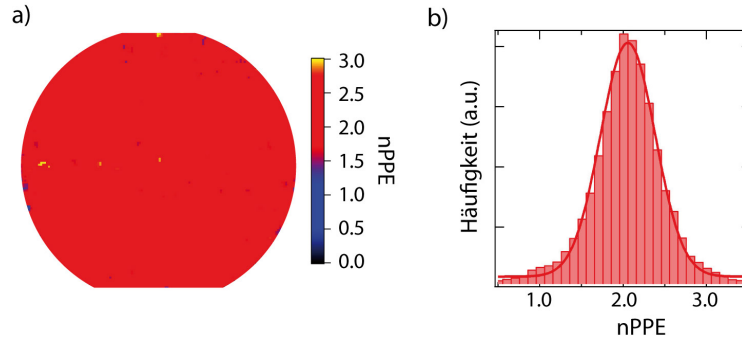


Abbildung 5.2: Die Photoemissionsordnung ist pixelweise bestimmt und unter a) in einer Photonenordnungs-Karte dargestellt. Das zugehörige Histogramm dieser Karte zeigt in b) eine gaußförmige Verteilung mit einem Maximum bei $n = 2.05$.

wird nahezu die gesamte Probe über einen Prozess zweiter Ordnung angeregt. „hot spots“ zeigen bereits bei Leistungsdichten von etwa $2 \cdot 10^7 \text{ Wcm}^{-2}$ Raumladungseffekte, die zu einer Verbreiterung der gemessenen Strukturen führen. Die Analysen sind deswegen unterhalb der Raumladungs-Limits durchgeführt worden. Abb. 5.1 b) und c) zeigen den gleichen Probenbereich, doch der Kontrast hat sich durch die plasmonisch-verstärkte 2PPE deutlich geändert. Die PEEM-Aufnahme zeigt starke Variation der Elektronenausbeute. Es entstehen einerseits Streifen und andererseits lokal sehr intensive Ausbeuten, die auch „hot spots“ genannt werden. Die Entstehung der „hot spots“ ist durch die Anregung von LOPR in Nanostrukturen geprägt. AFM-Messungen unterstützen diese Beobachtung und zeigen neben einer Oberflächenrauigkeit von $RMS = 3 \text{ nm}$ Partikel mit einer Höhe von einigen zehn Nanometern. Die Streifen sind das Resultat von OPP, die an den Kanten entstehen und dann mit dem Laserfeld interferieren, wodurch sich ein stehendes Feld ausbildet [18–21]. Die Richtung des einfallenden Laserstrahls ist mit einem blauen Pfeil markiert (Abb. 5.1 c). Dort wo der Laserstrahl auf die Kante trifft, ist die Amplitude der OPP am größten und fällt dann durch Ohm’sche Verluste im Metall ab. Zur Berechnung der Moiré-Wellenlänge $\lambda_M = 2\pi/k_M$ zwischen dem einfallenden Licht $\lambda_L = 2\pi/k_L$ und dem induzierten OPP $\lambda_{OPP} = 2\pi/k_{OPP}$ muss zunächst die auf die Oberfläche projizierte Komponente des Laserlichts $\lambda_L^\parallel = \lambda_L \sin \Theta$ berücksichtigt werden (siehe Abb. 5.1 d). Der Winkel Θ ist durch den experimentellen Aufbau zu 65° gegeben. Aus der Moiré-Bedingung:

$$\mathbf{k}_M = \mathbf{k}_{OPP} - \mathbf{k}_L^\parallel \quad (5.1)$$

folgt mit dem Winkel α , der die Vektoren \mathbf{k}_L^\parallel und \mathbf{k}_{OPP} aufspannt [21, 96]:

$$\lambda_M = \frac{\lambda_{OPP} \lambda_L^\parallel}{\sqrt{\lambda_{OPP}^2 + \lambda_L^{\parallel 2} - 2\lambda_{OPP} \lambda_L^\parallel \cdot \cos(\alpha)}}. \quad (5.2)$$

Weiterhin gilt nach Abb. 5.1 d) $\alpha = \eta_1 - \eta_2$. Zusätzlich ist aus dem Experiment bekannt, dass \mathbf{k}_M stets senkrecht zu einer Kante ist. Wird nun ein Koordinatensystem mit Komponenten entlang der Kanten der Silberquadrate gewählt, gilt ohne Beschränkung der Allgemeinheit $\mathbf{k}_M = (0, k_{My})$ und aus Gl. 5.1 wird:

$$\begin{pmatrix} k_{Mx} \\ k_{My} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ k_{My} \end{pmatrix} = |\mathbf{k}_{OPP}| \begin{pmatrix} \sin(\eta_1) \\ \cos(\eta_1) \end{pmatrix} - |\mathbf{k}_L^{\parallel}| \begin{pmatrix} \sin(\eta_2) \\ \cos(\eta_2) \end{pmatrix}. \quad (5.3)$$

Damit folgt direkt die Gültigkeit des Snellius'schen Brechungsgesetzes [21]:

$$k_L^{\parallel} \sin(\eta_1) = k_{OPP} \sin(\eta_2), \quad (5.4)$$

die in diesem Fall eine Lichtwelle und ein Oberflächenplasmon in Beziehung setzt. Der Winkel η_1 ist durch die experimentellen Anordnung gegeben. Über die Änderung der Ausbreitungsgeschwindigkeit des Oberflächenplasmons auf einer dünnen Silberschicht $\lambda_L^{\parallel} = n \lambda_{OPP}$ kann λ_{OPP} gewonnen werden. Der Winkel η_2 ergibt sich anschließend aus dem Snellius'schen Brechungsgesetz. Damit sind alle physikalischen Größen zur Bestimmung der Moiré Wellenlänge, bis auf den Brechungsindex, bekannt. Andererseits kann durch die Messung der Moiré-Wellenlänge der Brechungsindex direkt bestimmt werden. Bei genauer Betrachtung des Moiré-Musters fällt auf, dass sich nicht nur eine vertikale Oszillation der Intensität, sondern auch eine horizontale Oszillation ausbildet. Die Wellenlänge der vertikalen Oszillation $\lambda_{M_v,exp} = 1.3 \pm 0.1 \mu\text{m}$ ist größer als die der Horizontalen $\lambda_{M_h,exp} = 1.0 \pm 0.1 \mu\text{m}$. Dieses resultiert aus den unterschiedlichen Winkeln $\eta_1 = (62^\circ, 28^\circ)$. Die Wellenlängen sind über Linienprofile in den PEEM-Bildern bestimmt worden, wobei sich der angegeben Fehler auf die Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Lage der Maxima bezieht. Mit einem Brechungsindex von $n_{Ag} = 1.29$ berechnen sich unter Berücksichtigung der experimentellen Anordnung die beiden Moiré-Wellenlängen zu $\lambda_{M_v} = 1.39 \mu\text{m}$ und $\lambda_{M_h} = 0.92 \mu\text{m}$ und stimmen innerhalb des Fehlers mit den experimentellen Werten überein.

5.2 Photoelektronenspektroskopie

In Abb. 5.3 sind die Photoelektronenspektren der Silber-Gitterprobe gezeigt. Als Anregung dient ein fs-Laser mit 400 nm (3.1 eV), der durch einen 2PPE-Prozess Elektronen aus der Oberfläche des Materials herauslöst. Die lokale Ausbeute variiert stark und ist an den „hot spots“ bis zu 20 mal höher als auf der übrigen Silberoberfläche, welche mit einem DLD aufgenommen wurden. Das Spektrum A, welches aus dem gesamten Probenbereich ermittelt ist, zeigt einen steilen Anstieg an der Fermikante, die den Elektronen mit der höchsten kinetischen Energie entspricht. Die Gesamtbreite des Spektrums beträgt $\Delta E_{kin} = 2.0 \text{ eV}$, womit sich die

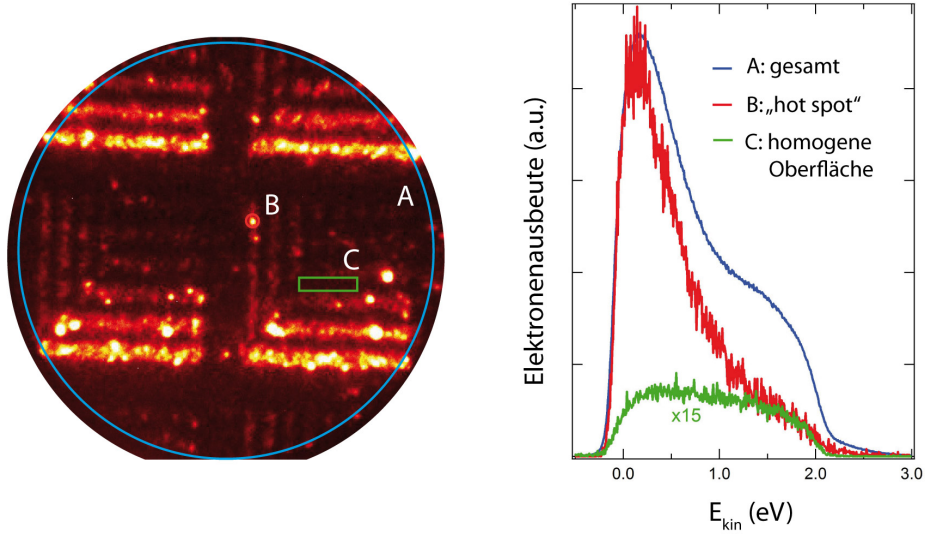


Abbildung 5.3: PEEM-Aufnahme der silberbeschichteten Gitterprobe mit zugehörigen Photoelektronen Spektren: A der gesamten Probe, B von „hot spots“ und C eines homogenen Bereichs ohne „hot spots“.

Austrittsarbeit zu $\phi_{Ag} = 2 \times 3.1 \text{ eV} - \Delta E_{kin} = 4.2 \text{ eV}$ ergibt. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit polykristallinen Silber $\phi(poly) = 4.26 \text{ eV}$ [95].

Die PES von Ag-Nanopartikeln (Region B) und der homogenen Oberfläche ohne „hot spots“ (Region C) besitzen die gleiche Breite, aber eine unterschiedliche Form. Die Nanopartikel zeigen im Vergleich zur homogenen Oberfläche, bei Elektronen mit geringer kinetischer Energie eine erhöhte Intensität. Dieser Unterschied resultiert aus der unterschiedlichen Dynamik bei der 2PPE [84]. Die Beiträge zur Photoelektronenverteilung $P^{(2PPE)}(E, \omega)$ können in einem 2PPE-Prozess zwei Ursachen haben: i) eine simultane kohärente Anregung, die einen virtuellen Zwischenzustand annimmt $P^{(v)}(E, \omega)$ oder ii) einen schrittweisen inkohärenten Prozess über einen realen Zwischenzustand $P^{(r)}(E, \omega)$. Die Gesamtwahrscheinlichkeit für den 2PPE-Prozess ergibt sich zu [97]:

$$P^{(2PPE)}(E, \omega) = P^{(v)}(E, \omega) + P^{(r)}(E, \omega). \quad (5.5)$$

Mögliche reale Zwischenzustände werden später anhand des Bändermodells von Silber diskutiert.

Homogene Silberoberfläche

Bei der Anregung mit einer Gesamtenergie von $2h\nu = 6.2 \text{ eV}$ ist der Impuls des Photons $q \approx 3.1 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ viel geringer als der Impuls der Elektronen an der Fermikante, die typischerweise in der Größenordnung von 10^8 cm^{-1} liegt [84]. Demnach ist die Photoemission nur über einen direkten Übergang ($\Delta k = 0$) möglich. Aus der

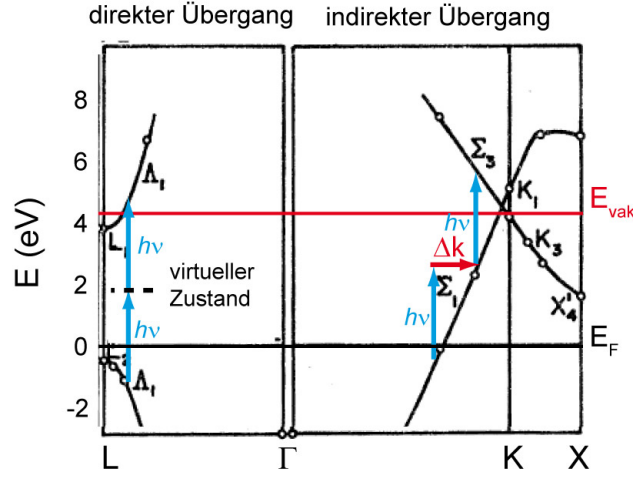


Abbildung 5.4: Bandstruktur von Silber [98] mit eingezeichneten direkten und indirekten Übergängen. Bei der homogenen Silberoberfläche ist der Impulsübertrag durch das Photon gering, wodurch nur vertikale ($\Delta k = 0$) Übergänge möglich sind. Ein 2PPE-Prozess kann, entsprechend der Bandstruktur, nur über einen virtuellen Zwischenzustand erfolgen. Bei Nanopartikeln ist dieses nicht mehr zwingend und resonante nicht-vertikale ($\Delta k \neq 0$) Übergänge werden möglich. Nach [84].

Bandstruktur von Silber [98] (Abb. 5.4) wird deutlich, dass mit einer Photonenenergie von $h\nu = 3.1$ eV kein direkter Übergang aus einem Anfangszustand über einen realen Zwischenzustand möglich ist. Demnach können bei der homogenen Silberoberfläche nur direkte Übergänge über einen virtuellen Zwischenzustand stattfinden. Es gilt $P^{(2PPE)}(E, \omega) = P^{(v)}$.

Silber-Nanopartikel

Die sehr starken Nahfelder der lokalen Oberflächenplasmonen führen zu einer verstärkten Anregung und Photoemission (siehe Kapitel 2.4.1). Das lokale Oberflächenplasmon zerfällt dabei nicht-strahlend nach einer Ein-Elektronen Anregung und erhöht letztendlich die Photoelektronenausbeute [97]. Lokalisierte Oberflächenplasmonen sind in allen drei Raumrichtungen lokalisiert, im Gegensatz zu OPP, die nur in einer Raumdimension eingeschränkt sind. Diese verstärkte Lokalisierung ist die Ursache der starken Felderhöhung. Nach Shalaev et al. [97] besitzt das Nahfeld bei resonanter Anregung eine starke räumliche Abhängigkeit ($\propto r^{-3}$), die wiederum im Impulsraum Fourierkomponenten mit großen Beiträgen \mathbf{q}^{LOPR} erzeugen, die vergleichbar mit dem Impuls \mathbf{k} der Elektronen sind [84]. Dieses führt zu einem Bruch der Translationsinvarianz des Systems und unterdrückt die Anforderung der Impulserhaltung, die für optische Übergänge an glatten Oberflächen gilt. Als Konsequenz können auch resonante nicht-vertikale Übergänge ($\Delta k \neq 0$) auftreten [84, 97, 99]. An Nano-Scheiben zeigte Wiemann et al. [100], dass auch Defekte, wie z.B. Fehl-

stellen oder Einschlüsse zu nicht-vertikalen Übergängen führen. Diese zerstören die Periodizität des Kristallgitters und heben das Verbot der Impulserhaltung auf, die mit der Translationsinvarianz des Kristallgitters verbunden ist. In der Bandstruktur von Silber sind in Abb. 5.4 je ein möglicher direkter bzw. indirekter Übergang dargestellt. Ein direkter Übergang kann zwischen zwei sp-Bändern nahe des L-Symmetrie Punkts stattfinden. Ein indirekter Übergang ist hingegen nahe der K-Symmetrie über eine intraband Absorption von einem tieferen in ein höheres sp-Band möglich [100]. Der reale Zwischenzustand erhöht zugleich die Gesamtwahrscheinlichkeit für einen 2PPE-Prozess nach Gl. 5.2, gegenüber der homogenen Oberfläche.

Die Wahrscheinlichkeit für einen 2PPE-Prozess über einen realen Zwischenzustand (z.B. sp-Band) hängt zudem von der Lebensdauer des Zwischenzustandes ab. In einem schrittweisen Anregungsprozess über einen realen Zwischenzustand E_i , bildet sich eine Nichtgleichgewichts-Elektronenverteilung, die auch „hot electron“ Verteilung genannt wird, aus. Diese „heißen Elektronen“ können weiter relaxieren und dann durch die Absorption eines zweiten Photons Sekundärelektronen aus Zuständen zwischen E_i und E_F erzeugen. Die Bildung der „hot electron“ Verteilung geschieht während der Pulsdauer von 200 fs. Im fs-Bereich ist der Zerfall hauptsächlich durch e-e Streuung geprägt. Die Lebensdauer τ_{e-e} eines angeregten Elektrons mit der Energie E ist maßgeblich durch den Phasenraum der gestreuten Elektronen im Fermisee gegeben. Es gilt nach Landau's Fermi Theorie im freien Elektronengas [101]:

$$\tau_{e-e} = \tau_0 \left[\frac{E_F}{E - E_F} \right]^2, \quad \tau_0 = \frac{64}{\pi^2 \sqrt{3\pi}} \sqrt{\frac{m}{ne^2}}, \quad (5.6)$$

mit der Elektronenmasse m_e , der Elementarladung e und der Dichte des Elektronengases n . Offensichtlich haben heiße Elektronen mit hoher Energie kürzere Lebensdauern, wohingegen Elektronen nahe der Fermikante deutlich über hundert fs überleben können [101, 102]. Im 2PPE-Spektrum macht sich dieses durch ein erhöhtes Signal bei niederenergetischen Elektronen, wie es auch im Experiment beobachtet wird, bemerkbar (Abb. 5.3).

5.3 LOPR von Silber-Nanopartikeln

Für eine stärkere Lokalisierung von plasmonischen Anregungen können Nanopartikel verwendet werden. Zur Bestimmung der LOPR von Silber Nanopartikeln werden diese mit der Clusterquelle ACIS massensepariert bei einer Quadrupolspannung von $U_{QP} = \pm 800$ V auf Quarzglas deponiert. Die deponierten Partikel sind mit dem AFM gemessen worden und zeigen eine mittlere Höhe von $\langle h \rangle = 8.0$ nm und ein FWHM der Verteilung von 6.3 nm. Das Extinktionsspektrum dieser Nanopartikel zeigt einen Doppelpeak mit zwei Resonanzen bei 377 nm und 482 nm. Das Auftreten von zwei Plasmonenresonanzen kann unterschiedliche Ursachen haben (siehe

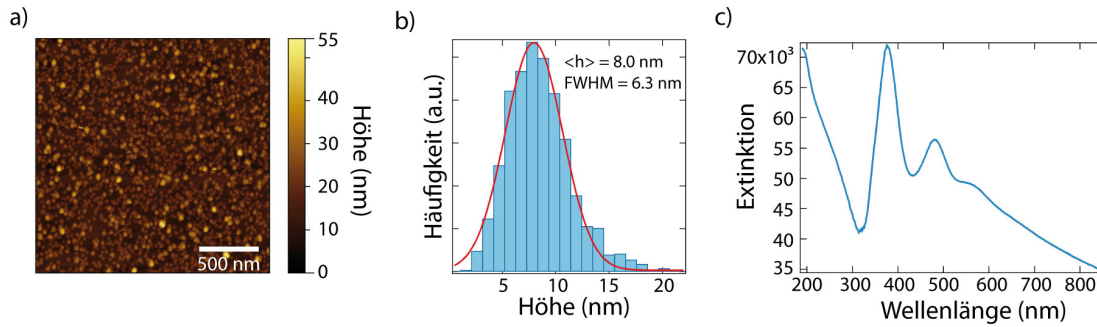


Abbildung 5.5: a) AFM-Aufnahme von massenselektierten Silber Nanopartikeln auf Quarzglas und Höhenhistogramm b). Die NP besitzen eine mittlere Höhe von $\langle h \rangle = 8.0 \text{ nm}$ und ein FWHM der Verteilung von $FWHM = 6.3 \text{ nm}$. Das zugehörige Extinktionsspektrum unter c) weist eine Doppelresonanz bei 377 nm und 482 nm auf.

Kapitel 2.1.3): i) verschiedene Größen von Nanopartikeln, ii) Quadrupolmoden, iii) Kopplung, iv) Form der NP, oder v) Substrat-Effekte. Der erste Punkt kann durch die monodisperse Verteilung aus den AFM-Messungen ausgeschlossen werden. Das Auftreten von Quadrupolmoden ist bei Silber auch erst bei etwa hundert Nanometern großen Partikeln bekannt [24, 103]. Da die Partikeldichte auf dem Substrat wegen der Sensitivität des Absorptionsmessgerätes relativ hoch sein muss, liegen die NP häufig nur einige zehn Nanometer auseinander (siehe Abb. 5.5 a). Damit können Kopplungen zwischen benachbarten Partikeln entstehen und weitere Resonanzen im Spektrum sichtbar werden (siehe Kapitel 2.1.3). Messungen von Hanif et al. [104] an $\approx 10 \text{ nm}$ Silber Nanopartikeln auf PMMA weisen ebenfalls einen Doppelpeak auf, der beim Einsinken der Nanopartikel in die PMMA-Schicht verschwindet. Als mögliche Ursache wird die Kopplung zwischen Dimeren oder größeren Agglomeraten, die durch das Einsinken separiert werden, diskutiert. Der vorletzte Punkt betrifft die Form der Nanopartikel. Bei Messungen am FLASH an freien Silber Nanopartikeln (siehe Kapitel 4) zeigte sich, dass sehr viele verschiedene Formen von abgeschnittenen Oktaedern, Ikosaedern, Dekaedern bis hin zu platten Partikeln auftreten. Allein die Variation der Formen, oder der Grad der Abschneidung beim Oktaeder kann bereits unterschiedliche Plasmonen Banden erzeugen, wie es DDA (Diskrete Dipol Näherung) Rechnungen zeigen [6]. Ebenfalls können platte Partikel mit einem großen Aspektverhältnis verschiedene Moden entlang der Achsen ausbilden [105]. Die Letzte Möglichkeit betreffen Substrat-Effekte. Diese können unter anderem zu einem Abflachen der NP auf dem Substrat führen und damit z.B. bei oblaten NP zwei Plasmonen-Resonanzen ausbilden. Weiterhin kann durch die Anregung der NP das Substrat polarisiert werden, was eine Verschiebung der Plasmonenresonanz bewirkt. Vergleichbare Messungen von Kupfer-NP auf Glas weisen hingegen keinen Doppelpeak auf (hier nicht gezeigt), was aber bei Polarisierungseffekten aufgrund des Substrates zu erwarten wäre.

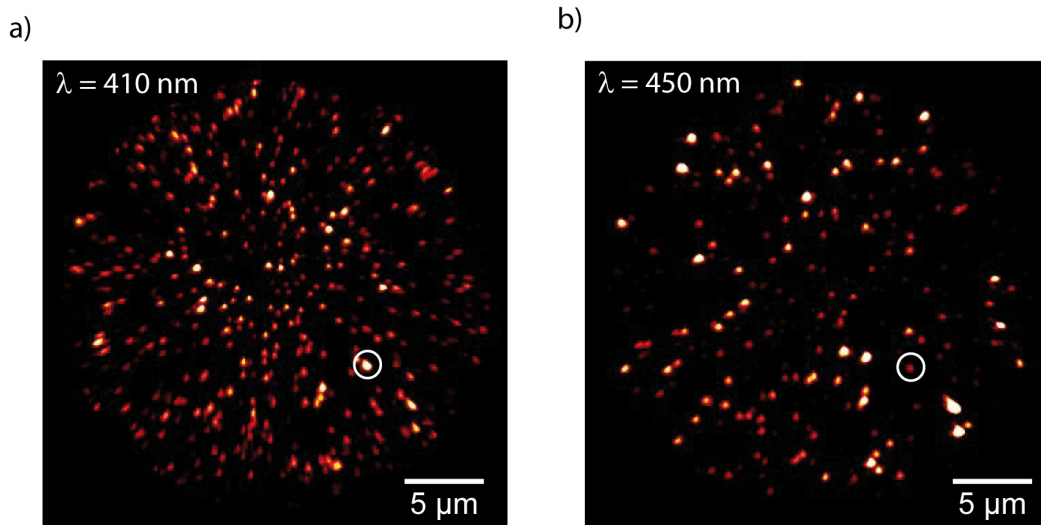


Abbildung 5.6: 2PPE-PEEM Messungen von massenselektierten Silber Nanopartikeln auf Si(111). Die mittlere Höhe der Partikel beträgt $\langle h \rangle = 12$ nm und die Anregungswellenlänge liegt bei a) 410 nm und bei b) 450 nm. Die markierte Stelle zeigt den gleichen Nanopartikel, der je nach Anregungswellenlänge, aufgrund der Lage der LOPR, unterschiedlich stark leuchtet.

Nanopartikel können sich zur lokalen Energieübertragung auf andere Systeme, wie Moleküle eignen. Durch die Variation der Anregungswellenlänge können einzelne Nanopartikel selektiv in Resonanz getrieben werden. In Abb. 5.6 sind zwei PEEM-Aufnahmen von deponierten Silber Nanopartikeln auf natürlich oxidierten Si(111) zu sehen, die in Zusammenarbeit mit K. Oldenburg (AG Speller) entstanden sind. Die Partikel sind mit der Magnetron-Sputterquelle erzeugt und massensepariert deponiert. Mit dem AFM ließ sich die mittlere Höhe der Partikel zu $\langle h \rangle = 12$ nm bestimmen. Die Photoemission erfolgt über einen 2PPE-Prozess mit einer Anregungswellenlänge von 410 nm und 450 nm. Durch die plasmonisch-verstärkte Photoemission entstehen intensive „hot spots“. Bei verschiedenen Wellenlängen werden unterschiedliche Nanopartikel stärker angeregt, je nachdem wie dicht die Anregungswellenlänge an der LOPR des Partikels liegt. Die markierten Stellen in Abb. 5.6 zeigen den gleichen Nanopartikel, der bei 410 nm sehr intensiv aufleuchtet und bei 450 nm nur noch schwach zu sehen ist.

5.4 Zusammenfassung und Diskussion – Plasmonische Anregung

In diesem Kapitel sind verschiedene plasmonische Anregungen an einer mit Silber beschichteten Gitterprobe und an deponierten Silber Nanopartikeln untersucht worden. Auf der Gitterprobe sind durch eine 2PPE-Anregung bei 400 nm OPP ent-

standen und mit dem PEEM abgebildet. Die OPP bilden sich als ein Moiré-Muster aus der Überlagerung der OPP und des einfallenden Laserlichts zu einer stehenden Welle. Aus der Oszillation der OPP konnte der Brechungsindex von Silber zu $n_{Ag} = 1.29$ bestimmt werden. Anhand von Ellipsometrie Messungen von Gong et al. [106] konnte gezeigt werden, dass der effektive Brechungsindex von dünnen Silberschichten (< 12 nm) stark von der Schichtdicke abhängt. Dabei korrespondiert ein effektiver Brechungsindex von $n_{Ag} = 1.29$ mit einer Schichtdicke von ca. 5 nm. Erwähnt sei, dass auf den Brechungsindex auch andere Ursachen wie Oberflächenverunreinigungen einen Einfluss haben können.

Neben den OPP sind auf der Gitterprobe „hot spots“, die durch Nanopartikel verursacht werden, zu sehen. Diese besitzen eine bis zu 20 mal höhere Intensität verglichen mit der homogenen Oberfläche. Aus den PES ergibt sich eine Austrittsarbeit von $\phi_{Ag} = 4.2$ eV und ist vergleichbar zu polykristallinen Silber [95]. Zwischen Nanopartikeln und der homogenen Oberfläche unterscheidet sich die Form der PES stark im nieder-energetischen Bereich. Hier haben die Nanopartikel eine deutlich höhere Intensität als die homogene Oberfläche. Dieses kann durch nicht-vertikale Übergänge in den Nanopartikeln erklärt werden. Damit sind nicht nur Anregungen über virtuelle Zustände, wie bei der homogenen Oberfläche, sondern zusätzliche Anregungen über reale Zwischenzustände möglich. Da die Lebensdauer der realen Zwischenzustände mit dem Abstand zum Fermi-niveau steigt, nimmt die Intensität der nieder-energetischen Elektronen zu.

Ein definierteres System zur lokalen Anregung bilden größenselektierte Nanopartikel. Diese sind mit einer Clusterquelle erzeugt und über einen Quadrupol massensepariert deponiert worden. Das Absorptionsspektrum zeigt mindestens zwei Resonanzen bei 377 nm und 482 nm. Ursachen können aufgrund der hohen Belegungsdichte plasmonische Kopplungen zwischen den Nanopartikeln sein oder es bilden sich verschiedene Moden in platten Partikeln aus, wie sie am FLASH gemessen wurden (siehe Kapitel 4). Auch unterschiedliche Formen sind für die Verschiebung der Resonanzlage denkbar.

PEEM-Aufnahmen bei verschiedenen Wellenlängen nahe der Resonanz zeigen, dass sich die Intensität der Nanopartikel je nach Lage der Resonanz ändert. Dieses ermöglicht über die Wahl der Anregungswellenlänge eine selektive Anregung und so ein räumlich lokales Anregungszentrum.

DEPONIERTE KUPFER-PORPHYRIN (CUTUP) AGGREGATE

Im vorangegangenen Kapitel sind Oberflächenplasmonen-Polaritonen auf Silberoberflächen und LOPR in Nanopartikeln untersucht worden. Durch die resonante Anregung von Nanopartikeln können „hot spots“ entstehen, die sehr hohe Photoelektronenausbeuten besitzen. Werden Moleküle in die Nähe dieser Partikel gebracht, entstehen Kopplungen, die zu einem Energietransfer führen können. Porphyrine stellen dabei einen idealen Kandidaten dar, da deren intensive Soret-Bande mit der Plasmonenresonanz von Silber-Nanopartikeln übereinstimmt. In diesem Kapitel werden die Eigenschaften von nanoskopischen selbst-aggregierten Kupfer-Porphyrinen untersucht. Die elektronischen Eigenschaften sind dabei stark an deren Morphologie gebunden. Zu Beginn des Kapitels wird ein Energieschema auf der Basis von optischen Untersuchungen aufgestellt und mit dem PEEM das Ionisationspotential bestimmt. Weiterhin wird mit Hilfe eines durchstimmbaren Lasers die lokale Lage der Soret-Bande gemessen, die eine polarisationsabhängige Davydov-Aufspaltung zeigt. Diese geben Hinweise auf die innere Struktur der Aggregate. Ein weiterer Fokus liegt in der Bestimmung der Lebensdauern von angeregten Zuständen. Die optischen Messungen an Monomeren stimmen dabei gut mit vergleichbaren Porphyrinen überein. An nanoskopischen Aggregaten sind solche Messungen rar. Der Vergleich der bestimmten Lebensdauern mit optischen Methoden und PEEM offenbart einen zusätzlichen nicht-strahlenden langlebigen Zustand im μs -Bereich. Überraschenderweise konnte selbst unter cw-Bestrahlung eine sehr hohe Photoelektronenausbeute, bei einer Anregung mit 400 nm und 269 nm erreicht werden. Dieses unterstreicht die sehr effiziente Anregung in den Aggregaten. Zuletzt werden Korrelationsaufnahmen zwischen der Topographie und der Phosphoreszenzausbeute im Fluoreszenzmikroskop bzw. der Elektronenausbeute im PEEM verglichen. Die Korrelation kann hier anhand optischer Effekte erklärt werden.

6.1 *Energieschema von CuTUP*

Die theoretischen Grundlagen zur elektronischen Konfiguration von Porphyrinen sind bereits in Kapitel 2.3 beschrieben. Je nach Metallzentrum und Liganden können diese variieren. In diesem Kapitel soll zunächst ein Energieschema für CuTUP anhand von optischen Messungen abgeleitet werden. Diese Messungen sind an der Universität Rostock in Zusammenarbeit mit A. Friedrich (AG Lochbrunner) und mit M. Bahrami (AG Speller) entstanden. Das Ionisationspotential wird größtenteils

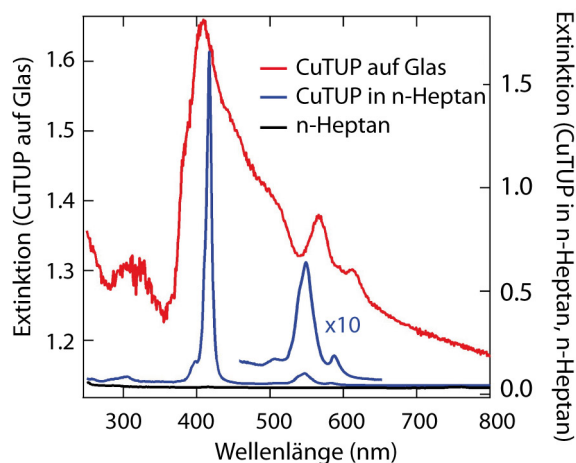


Abbildung 6.1: Absorptionsspektrum von CuTUP in n-Heptan, aggregiert auf Glas und zur Referenz von n-Heptan. Beide CuTUP-Spektren zeigen ein intensives Soret-Band. In n-Heptan sind die Q-Bänder nur schwach ausgebildet. Das Lösungsmittel zeigt keine Verunreinigung mit CuTUP.

mit dem PEEM untersucht und spielt gerade bei der Analyse von Anregungsmechanismen eine wichtige Rolle.

6.1.1 Optische Untersuchungen an Monomeren und Aggregaten

Das Absorptionsspektrum von CuTUP-Monomeren gelöst in n-Heptan zeigt ein intensives Soret-Band bei 417 nm und Q-Bänder im Bereich zwischen 500 nm und 600 nm (siehe Abb. 6.1). Die Q-Bänder sind vergleichsweise schwach ausgebildet und liegen nur bei etwa 5% verglichen zum Soret-Band, da diese Übergänge nach der Auswahlregel von Laporte formell verboten sind und nur durch Schwingungsübertragung vom Soret-Übergang verstärkt werden können (siehe Kapitel 2.3). Die Q-Bänder bestehen aus einem intensiven Band bei 550 nm und drei schwächeren Bändern, wobei eine Bande nur als Schulter des Bandes bei 550 nm ausgeprägt ist. Nach der Vier-Orbital Theorie besitzt das Porphyrin durch das Metallzentrum eine D_{4h} Symmetrie, wodurch die beiden HOMOs a_{1u} und a_{2u} so dicht beieinander liegen, dass sie als entartet angenommen werden können und so theoretisch nur zwei Q-Bänder ausgebildet werden. In Abb. 6.1 sind jedoch vier Q-Bänder sichtbar (siehe 10-fache Vergrößerung), wobei nicht alle gleich intensiv sind und teilweise stark überlappen. Das legt den Schluss nahe, dass die Molekülorbitale der einzelnen Moleküle nicht vollständig entartet sind.

Bei den aggregierten CuTUP auf Glas verschiebt sich die Soret-Bande im Absorptionsspektrum (Abb. 6.1) ins Blaue zu 409 nm und die Q-Bänder erfahren eine

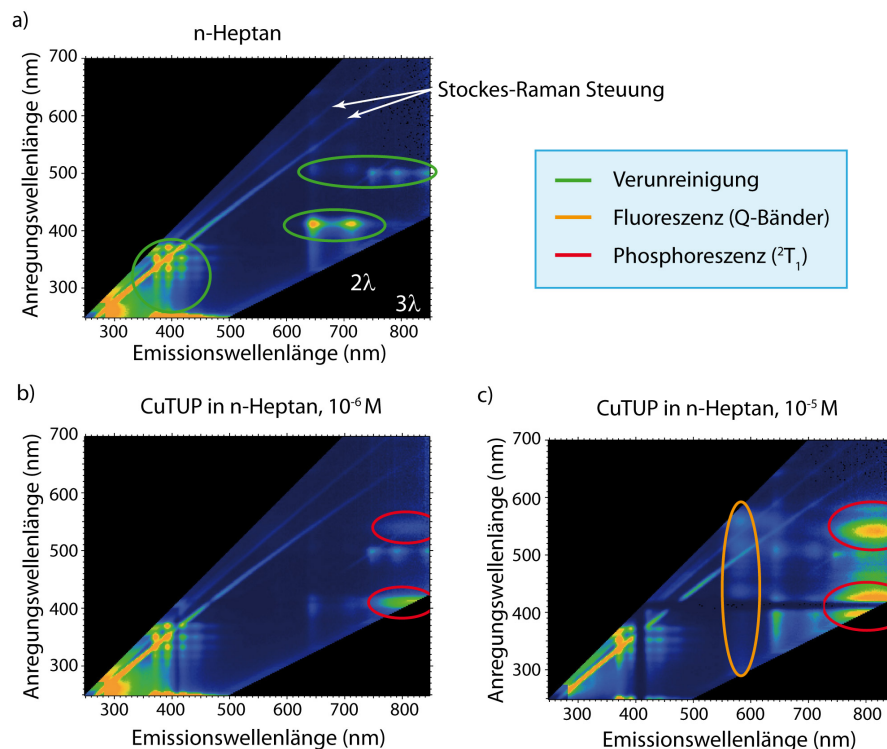


Abbildung 6.2: Anregungs-Emissions Matrix (EEM) von a) n-Heptan, b) von CuTUP gelöst in n-Heptan mit einer Konzentrationen von 10^{-6} M und c) mit einer Konzentration von 10^{-5} M. Durch den Einsatz eines Gitterspektographen entstehen höhere Beugungsordnungen die in a) durch die Bereiche 2λ und 3λ markiert sind.

Rotverschiebung. Zusätzlich zeigen die Aggregate eine Verbreiterung der Banden im Spektrum, deren Ursache weitergehend in Kapitel 6.1.3 diskutiert wird.

Weitere elektronische Zustände, die wegen der Auswahlregeln nicht direkt angeregt werden können, sind teilweise durch Fluoreszenzmessungen zugänglich. An CuTUP-Monomeren in n-Heptan werden hierzu EEMs (Anregungs-Emissions Matrizen) aufgenommen. EEMs sind Aufnahmen des Emissionsspektrums bei einer systematischen Änderung der Anregungswellenlänge. Die Anregung wird in einem Bereich zwischen 250 nm und 600 nm in 2 nm Schritten durchgefahen und dazu jeweils die Emission zwischen 250 nm und 850 nm gemessen. Die Messungen der EEMs sind in Abb. 6.2 gezeigt. Im Bereich, in dem die Emissionswellenlänge kleiner ist als die Anregungswellenlänge ist keine Fluoreszenz detektiert. Durch die Verwendung eines Gitterspektographen entstehen höhere Beugungsordnungen, die sich mit dem realen Spektrum überlagern. Wegen der besseren Übersicht des Spektrums sind diese Bereiche geschwärzt. Die diagonalen Linien entstehen durch Stokes-Raman Streuung. Bereits beim Lösungsmittel in Abb. 6.2 a) sind zahlreiche Fluoreszenzsignale sichtbar. Die Fluoreszenz bei 640 nm und 710 nm im n-Heptan ist wahrscheinlich durch die Verunreinigung des Lösungsmittels begründet. Überraschend ist, dass die-

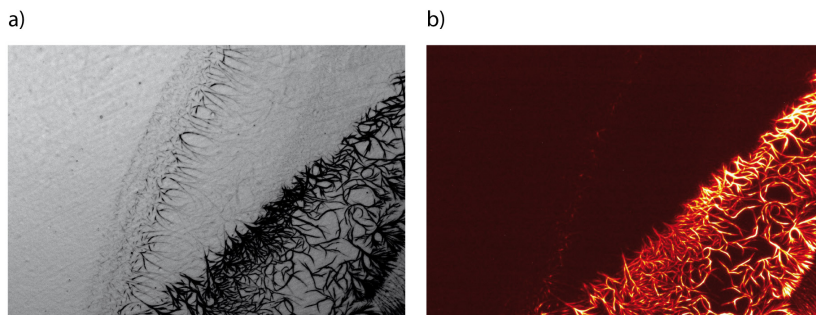


Abbildung 6.3: Fluoreszenzmikroskopie Aufnahmen von CuTUP auf HOPG. Die Hellfeld Aufnahme unter a) zeigt die verästelte Struktur der CuTUP-Aggregate dunkel. In b) ist die Probe mit einer UV-Lampe bestrahlt und über einen Filterwürfel in der Anregung zwischen 390 nm und 700 nm begrenzt. Das emittierte Licht wird im Bereich der erwarteten Phosphoreszenz zwischen 750 nm und 2200 nm detektiert.

se gerade bei einer Anregungswellenlänge von 400 nm entstehen, bei der sich auch die Soret-Bande von CuTUP befindet. Eine Verunreinigung der n-heptan Lösung mit CuTUP ist jedoch unwahrscheinlich, da die Küvette zuvor unbenutzt war und das Lösungsmittel erst das Zweite mal verwendet wurde. Das CuTUP konnte auch beim Absorptionsspektrum des Lösungsmittel nicht nachgewiesen werden (Abb. 6.1) und zudem zeigt das EEM von n-Heptan keine Phosphoreszenz, die beim CuTUP sonst stark ausgebildet ist (siehe unten).

Bei der 10^{-6} M Lösung von CuTUP ist weder Fluoreszenz von den Q-Bändern, die zwischen 500 nm und 600 nm liegen müssten, noch Fluoreszenz vom Soret-Band zu beobachten (Abb. 6.2 b). Hingegen ist ein breites homogenes Emissionssignal ab 750 nm bis zum Rand des Spektrums bei 850 nm, bei einer Anregungswellenlänge von 410 nm und 550 nm, zu sehen. Da diese Bänder nicht im Absorptionsspektrum zu sehen sind, handelt es sich um Zustände, die nicht direkt angeregt werden können, wie z.B. das Trip-Dublett. Wird die Konzentration von CuTUP um den Faktor 10 erhöht (Abb. 6.2 c), fällt die Emission bei der Anregung von 410 nm stark ab. Weiterhin ist, unabhängig von der Anregungswellenlänge, bei 410 nm keine Emission zu sehen. Eine Ursache kann in einer starken Reabsorption der Photonen bei 410 nm durch die Soret-Bande liegen. Zusätzlich kann durch die starke Absorption bei 410 nm das Licht nicht mehr vollständig die Küvette durchdringen und wird vor allem im vorderen Bereich absorbiert. Das emittierte Licht kann dann nicht mehr die Schlitzblende des Gitterspektographen passieren und wird nicht detektiert. Neben der stärkeren Phosphoreszenz bei ca. 800 nm ist bei der höheren Konzentration auch eine Fluoreszenz bei 570 nm im Bereich der Q-Bänder messbar. Eine direkte Fluoreszenz vom Soret-Band ist nicht detektiert.

Die EEM-Messungen an aggregierten CuTUP auf Quarzglas zeigen kein ausreichendes Emissionssignal. Jedoch konnte mit dem Fluoreszenzmikroskop sowohl die

Fluoreszenz mit einem TxRed-Filterwürfel (Anregung: 542 nm – 582 nm, Emissionsband: 604 nm – 644 nm), als auch die Phosphoreszenz gemessen werden. In Abb. 6.3 a) ist eine Hellfeld Aufnahme von CuTUP auf HOPG zu sehen, bei denen die Molekülaggregate dunkel erscheinen. An der gleichen Probenstelle wurde auch die Phosphoreszenz mit einem speziellen Filterwürfel gemessen. Dieser regt die Moleküle mit der Metaldampflampe in einem Bereich von 390 nm – 700 nm an und detektiert die Emission zwischen 750 nm und 2200 nm. Genau wie bei dem Monomer in der Lösung ist auch bei den Aggregaten eine zur Fluoreszenz sehr viel stärkere Phosphoreszenz detektiert.

6.1.2 *Ionisationspotential*

Das Ionisationspotential (IP) beschreibt die Energiebarriere, die überwunden werden muss, um ein gebundenes Elektron aus einem Molekül herauszulösen. Zur Bestimmung des IP's existieren unterschiedliche Verfahren und Strategien, die hier angewendet werden. Die im Folgenden diskutierten PEEM-Experimente beziehen sich auf CuTUP-Aggregaten auf HOPG. Es wurde bei einer Extraktionsspannung des PEEM's von 3.1 kV gemessen. Bei diesem angelegten Feld führen die nanoskopischen Aggregate jedoch zu keiner Austrittsarbeitsverringern auf Grund von Feldemission (siehe Anhang A.5). Zur Untersuchung des IP's wurden folgende Analysen und Messungen durchgeführt: i) DFT-Rechnungen (von P.-A. Plötz), ii) Zwei-Photonen Photoemissionsspektroskopie, iii) Variation der Anregungswellenlänge und iv) UPS.

DFT-Rechnungen

DFT-Rechnungen wurden an isolierten CuTUP in der Gasphase durchgeführt, bei denen die Undecyl-Gruppe durch ein Wasserstoffatom ersetzt wurde. Die Berechnungen sind hierzu von P.-A. Plötz (AG Quantendynamik, Universität Rostock) durchgeführt worden. Weitere Details hierzu sind unter [HH1] zu finden. Das IP wird über das Koopman-Theorem bestimmt, welches das IP für das HOMO gleich der negativen Orbitalenergie setzt.

Unter Verwendung der D_{4h} Symmetrie für den Dublett Grundzustand (2S_0) ist das IP zu 6.49 eV bestimmt. Dieser Wert liegt im Bereich anderer organischer Farbstoffe in der Gasphase, wie dem Kupfer-Tetraphenylporphyrin (CuTPP) mit 6.5 eV [107], dem Kupfer-Phthalocyanine (CuPc) mit 6.28 eV [108] und dem Zink-Tetraphenylporphyrin (ZnTPP) mit 6.2 eV [109]. Aufgrund der Polarisierung der Nachbarmoleküle wird im Aggregat eine Reduzierung des IP's von etwa 1 eV bis 1.5 eV erwartet [110]. Bei CuPc reduziert sich das IP bei der Aggregation auf 5.3 eV [111] und bei ZnTPP auf 5.0 eV [112]. Diese Werte legen einen wahrscheinlichen Bereich des IP's der CuTUP-Aggregate zwischen 5 eV – 5.5 eV nahe.

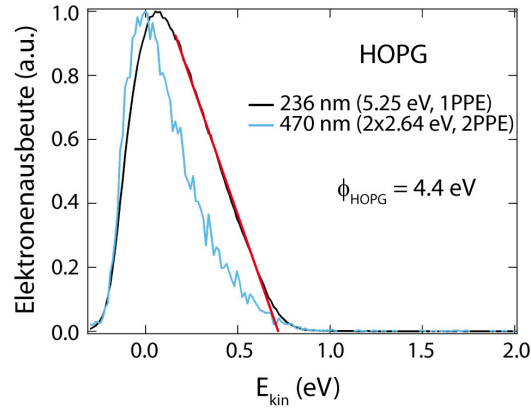


Abbildung 6.4: Photoelektronenspektren von HOPG aufgenommen mit dem DLD des PEEM's. Beim 1PPE-Prozess lag die Anregungsenergie des fs-Lasers bei $h\nu = 5.25$ eV und beim 2PPE-Prozess bei 2×2.64 eV. Die Gesamtenergie ist für beide Anregungen gleich, so dass die Breite des Spektrums ebenfalls übereinstimmen sollte. Beim 2PPE-Spektrum läuft das Spektrum im Gegensatz zum 1PPE-Spektrum flach aus.

Die Zwei-Photonen Photoemissionsspektroskopie eignet sich durch den leichten Abfall bei den hoch-energetischen Elektronen im PES nur bedingt zur Bestimmung des IP's und wird im Folgenden an HOPG demonstriert.

Zwei-Photonen Photoemissionsspektroskopie

PES wurden mit dem DLD des PEEM's gemessen, wobei die Photoelektronen mit einem durchstimmbaren fs-Laser angeregt werden (siehe Kapitel 3.3). Aus der Breite des Spektrums zwischen der Fermikante (bzw. HOMO) und der Sekundärelektronenkante, welche der maximalen kinetischen Energie $E_{kin,max}$ der Elektronen entspricht und der Photonenenergie $h\nu$, ergibt sich das IP bei einem n-Photonen Prozess zu:

$$IP = n \cdot h\nu - E_{kin,max}. \quad (6.1)$$

Die Schwierigkeit liegt in der Bestimmung der Anfangskante des Spektrums, mit den schnellsten Elektronen. In einem 1PPE-Prozess zeigt die Form des Spektrums im Wesentlichen die Zustandsdichte, wie im Fall von HOPG in Abb. 6.4, das hier mit $h\nu = 5.25$ eV angeregt wurde. Bei HOPG kann der Anfang des Spektrums durch einen linearen Fit nahe der Fermikante bestimmt werden, der durch die Form der Zustandsdichte motiviert ist. Daraus ergibt sich bei den Messungen eine Austrittsarbeit von $\phi = 4.4$ eV für HOPG. Vergleichbare 2PPE-Messungen an HOPG [113] zeigen einen Bereich für die Austrittsarbeit von 4.3 eV bis 4.5 eV und sind damit kompatibel. Bei einem 2PPE-Prozess mit einer Anregungsenergie von 2×2.64 eV ist die Gesamtenergie etwa gleich dem des 1PPE-Prozesses mit 5.25 eV, wodurch beide Spektren die gleiche Breite haben sollten (Abb. 6.4). Die Bestimmung der Breite

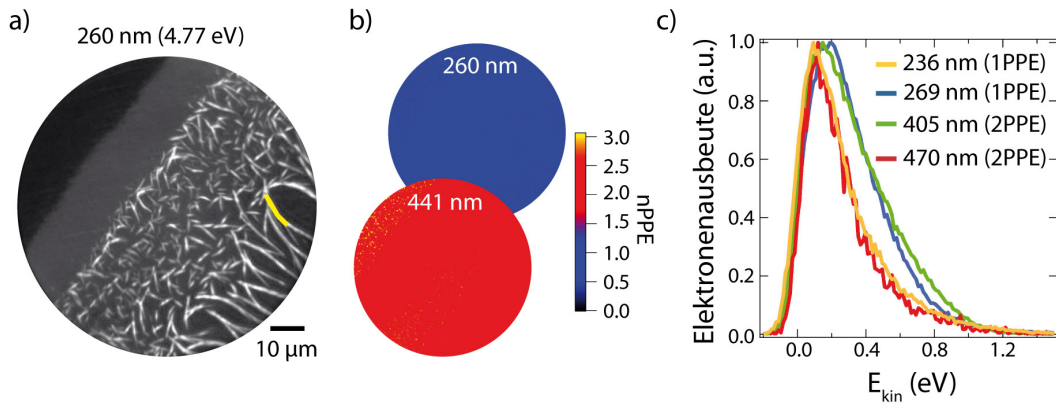


Abbildung 6.5: PEEM-Aufnahmen von CuTUP auf HOPG. Die PEEM-Aufnahme unter a) wurden mit einem fs-Laser bei einer Wellenlänge von 260 nm erzeugt. Oben Links ist ein dunkler Bereich mit reinem HOPG, an den sich rechts daneben ein heller Streifen mit CuTUP-Monolagen anschließt. Die verästelten Strukturen sind CuTUP-Aggregate. Die Photoemissionsordnung kann durch die Variation der Pulsenergie pixelweise bestimmt werden und in einer orts aufgelösten Karte der Photonenordnung dargestellt werden, wie sie unter b) zu sehen sind. In c) sind PES aus dem in a) gelb markieren Bereich bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen dargestellt.

ist beim 2PPE-Prozess jedoch nicht einfach, da nahe der Fermikante das Spektrum exponentiell abfällt. Ein solches Verhalten ist bei thermalisierten Zwischenzuständen bekannt, bei denen sich durch Streuprozesses die Energie und der Impuls der angeregten Elektronen ändern kann [99]. Der finale Photoemissionsschritt erfolgt dann innerhalb der Pulsdauer von 200 fs. Bereits nach unter 100 fs bildet sich eine heiße Elektronenverteilung, deren Fermikante nur noch schwach ausgebildet ist [101]. Die Fermikante ist damit nicht mehr über einen linearen Fit bestimmbar. Ein exponentieller Abfall des PES ist auch bei den CuTUP-Aggregaten zu sehen (Abb. 6.5 c) und verhindert eine genaue Bestimmung des IP's.

Die Variation der Anregungswellenlänge ist eine starke Methode, die durch Übergänge zwischen den Photoemissionsordnungen Aufschlüsse über das IP gibt.

Variation der Anregungswellenlänge

Der fs-Laser erlaubt eine Variation der Wellenlänge von ca. 710 nm bis 940 nm. Das Anregungsspektrum kann dabei durch die zweite und dritte Harmonische noch erweitert werden (siehe Kapitel 3.3.2). Je nach Anregungswellenlänge kann sich die Ordnung des Anregungsprozesses ändern und wird durch die systematische Änderung der Pulsenergie bestimmt (Kapitel 2.4.1). Durch eine pixelweise Zuordnung entsteht so eine Karte der Photonenordnung, die wie in Abb. 6.5 b) bei 260 nm einen 1PPE-Prozess und für 441 nm einen 2PPE-Prozess im gesamten Aufnahmebereich zeigt. In Abb. 6.5 a) ist das zugehörige PEEM-Aufnahme, für welches die

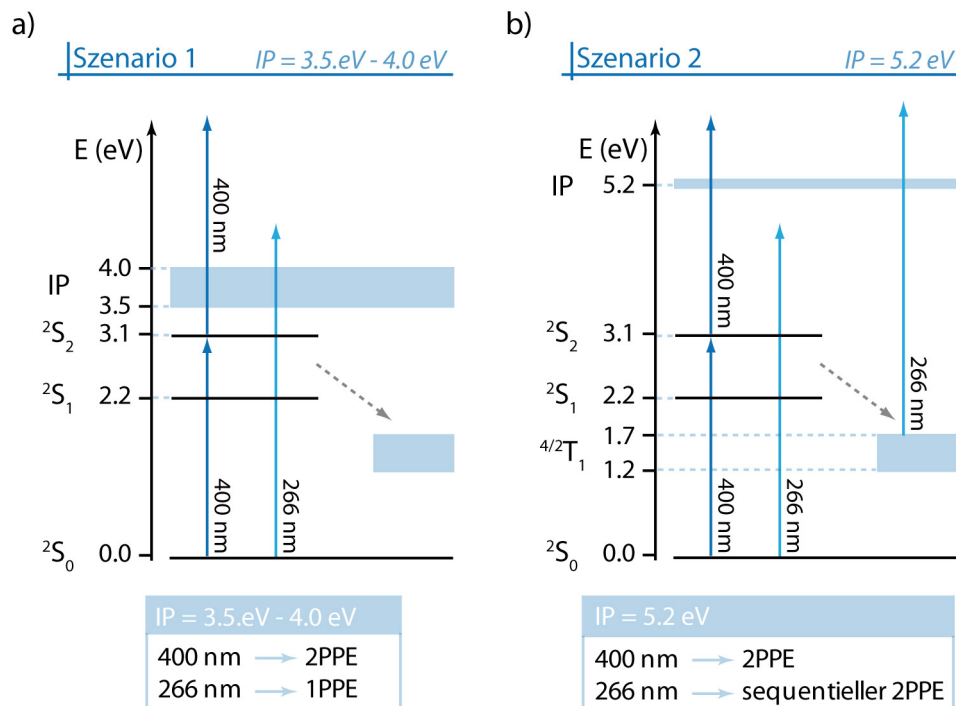


Abbildung 6.6: Anregungsszenarien bei unterschiedlichen IPs. Im Szenario 1 (a) liegt das IP im Bereich von 3.5 eV – 4.0 eV und im Szenario 2 (b) bei 5.2 eV. In beiden Szenarien kann bei einer Anregung von 400 nm nur ein 2PPE-Prozess das IP überwinden. Im Fall von 266 nm Pulsen ist die Energie nur im Szenario 1 für einen 1PPE-Prozess ausreichend. Beim Szenario 2 führt hingegen ein langlebiger Zwischenzustand zu einem sequentiellen 2PPE-Prozess.

Photonenordnung bestimmt ist, abgebildet. Oben links am Rand der Probe ist das reine HOPG, an das rechts davon ein hellerer Streifen angrenzt, in dem sich Monolagen von CuTUP ausgebildet haben. Weiter rechts entsteht eine verästelte Struktur von CuTUP-Aggregaten. Monolagen von CuTUP bilden sich auf HOPG typischerweise im Bereich zwischen den Aggregaten aus, wie es H. Behle (AG Speller) anhand von AFM-Studien in seiner Bachelorarbeit zeigen konnte [114]. Die Anordnung der CuTUP-Moleküle in der Monolage sind mit dem STM von Coenen et al. [85, 86] untersucht worden.

Eine Strategie zur Bestimmung des IP's liegt in der Untersuchung des Übergangs zwischen den Photonennordnungen. Im Anregungsbereich der zweiten Harmonischen des Lasers zwischen 2.64 eV – 3.49 eV (470 nm – 355 nm) liegt ein Photonprozess zweiter Ordnung vor. Damit muss das IP unterhalb von 5.28 eV = 2 × 2.64 eV und oberhalb von 3.49 eV liegen.

Im Anregungsbereich, der über die dritte Harmonische zwischen 4.04 eV – 5.25 eV (307 nm – 236 nm) erzeugt wird, ändert sich die Elektronenausbeute linear mit der Pulsenergie. Eine exemplarische Karte über die Photonennordnung ist in Abb. 6.5 b)

für 260 nm dargestellt. Die zunächst naheliegendste Schlussfolgerung ist, dass hier tatsächlich ein Photon zur Überwindung des IP's ausreicht. In diesem Szenario 1 (Abb. 6.6 a, rechte Anregung) läge der Bereich für das IP bei $3.49 \text{ eV} < IP < 4.04 \text{ eV}$. Verglichen zu anderen Porphyrinen und zu CuPc wäre dieses $1.0 \text{ eV} - 1.3 \text{ eV}$ geringer. Nehmen wir hier einmal hypothetisch an, dass das IP tatsächlich $< 4.04 \text{ eV}$ ist, dann müssten die PES bei einer Anregung von 3.06 eV (405 nm) und 4.61 eV (269 nm) jeweils eine Breite von $(6.12 \text{ eV} - IP)$ und $(4.16 \text{ eV} - IP)$ haben. Die Energiedifferenz beider Spektren läge bei ca. 1.5 eV . Die zugehörigen PES zeigen hingegen eine ähnliche Breite (Abb. 6.5 c, grüne und blaue Kurve) und widersprechen damit dem Szenario 1 mit einem geringen IP.

In einem 2PPE-Prozess kann sich jedoch eine lineare Abhängigkeit von der Pulsenergie ergeben, wenn z.B. ein Teilprozess in Sättigung ist [115]. Konkret ist eine Situation entsprechend Szenario 2 (Abb. 6.6 b) denkbar, in dem die Anregung durch den ersten Puls in einen langlebigen Zustand relaxiert, der effektiv gepumpt wird und in Sättigung ist. Der zweite Puls holt anschließend die Elektronen aus diesem Zustand heraus und ist nur noch linear von der Pulsenergie abhängig. Dieser scheinbare 1PPE-Prozess ist dann eigentlich ein sequentieller 2PPE-Prozess. Ein solcher Prozess ist viel wahrscheinlicher anzuregen, als ein 2PPE-Prozess über einen virtuellen Zustand. Dieses spiegelt sich auch in der benötigten Pulsenergie wieder. Für die gleiche Elektronenausbeute ist eine um zwei Größenordnungen geringe Pulsenergie bei 269 nm (0.03 nJ) verglichen zu 441 nm (2 nJ) nötig. Diese Änderung der Pulsenergie steht jedoch auch im Einklang mit Szenario 1. Die Lage des langlebigen Zwischenzustandes kann aus dem Übergang zwischen der 2PPE und der 1PPE ($3.49 \text{ eV} - 4.04 \text{ eV}$) unter der Annahme des IP's gewonnen werden (siehe Diskussion am Ende des Kapitels).

Interessant ist auch der Energiebereich bei der Anregung mit der dritten Harmonischen, da in diesem Bereich der Übergang zu einem echten 1PPE-Prozess zu erwarten ist. Beim Übergang zwischen dem sequentiellen 2PPE-Prozess zu einem echten 1PPE müsste sich die Energie der Photoelektronen drastisch um das Energieniveau des langlebigen Zustandes verringern. Zwar kann die genaue Breite des Spektrums aus genannten Gründen nicht exakt bestimmt werden, aber ein solcher Abfall der Energie sollte auch in der Halbwertsbreite (FWHM) merklich sein. Tatsächlich fällt das FWHM, welches zunächst linear ansteigt, bei $\approx 5.2 \text{ eV}$ abrupt ab (Abb. 6.7 a), was Szenario 2 unterstützt.

Ein weiteres Indiz für eine Änderung des Anregungsprozesses liegt in den ortsaufgelösten PEEM-Messungen der Elektronenausbeute. Bei 5.25 eV (236 nm) ist die Intensitätsverteilung in den PEEM-Bildern (Abb. 6.7 b) sehr viel homogener und variiert nicht so stark, wie bei der Anregung bei 4.77 eV (260 nm) in Abb. 6.5 a) und deutet auf einen Übergang von einem 1PPE- zu einem 2PPE-Prozess hin. Dieses unterstreicht auch der Vergleich der beiden Linienprofile auf einem Aggregat bei Anregungsenergien von 4.77 eV und 5.25 eV in Abb. 6.7 c).

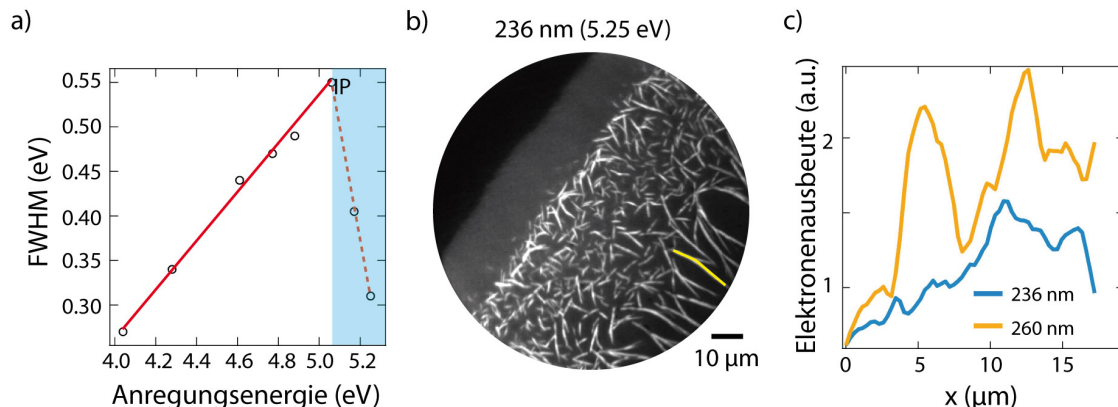


Abbildung 6.7: In a) ist die Halbwertsbreite der PES bei unterschiedlichen Anregungsenergien gezeigt. Der blau markierte Bereich beschreibt den Übergang zwischen einem sequentiellen 2PPE-Prozess über einen langlebigen Zustand und einen echten 1PPE-Prozess, bei dem die Photonenenergie groß genug ist, um das IP mit einem Photon zu überwinden. In b) ist die PEEM-Aufnahme von CuTUP-Aggregaten auf HOPG bei einer Anregungsenergie von 5.25 eV (236 nm) gezeigt. Die Linienprofile in c) aus dem in b) gelb markierten Bereich unterscheiden sich stark bei den Anregungsenergien von 5.25 eV (236 nm) und 4.77 eV (260 nm).

UPS (Ultraviolett-Photoemissionsspektroskopie) ist eine etablierte Methode zur Bestimmung von Austrittsarbeiten, die jedoch auch Grenzen hat, wie sich im Folgenden zeigt.

UPS

UPS-Spektren werden im PEEM mit einem Gegenfeldanalysator (IEF) unter Verwendung einer VUV-Lampe gemessen. Wird diese mit Helium betrieben, entsteht intensives Licht mit einer schmalen Bande bei 21.22 eV. In Abb. 6.8) sind die PES für HOPG und CuTUP, in Abhängigkeit von der Probenspannung U_{Probe} , dargestellt. Die Spektren sind jeweils von den selben PEEM-Aufnahmen aus unterschiedlichen Gebieten gewonnen. Wegen der geringen absoluten Elektronenausbeute sind die Spektren aus einem größeren Probenbereich gemittelt, wodurch im Fall vom CuTUP-Spektrum Bereiche mit Monolagen, Aggregaten und eventuell auch reinem HOPG enthalten sind.

Beide Spektren haben einen vergleichbaren Verlauf, wobei das CuTUP-Spektrum um -0.2 eV verschoben ist. Die Lage der HOMOs sollte eigentlich als Peaks im Spektrum sichtbar sein, wie sie bei Messungen von CuPc-Monolagen auf HOPG in Abb. 6.9 a) zu sehen sind [116]. Das starke Rauschen an der Fermikante, das neben der Auflösung des Analysators auch durch die Schwankung der Lichtleistung der VUV-Lampe bestimmt ist, erschwert die Bestimmung der Fermikante von HOPG. Bei einer Austrittsarbeit für HOPG von 4.4 eV sollte die Fermikante bei ca. 16.8 eV

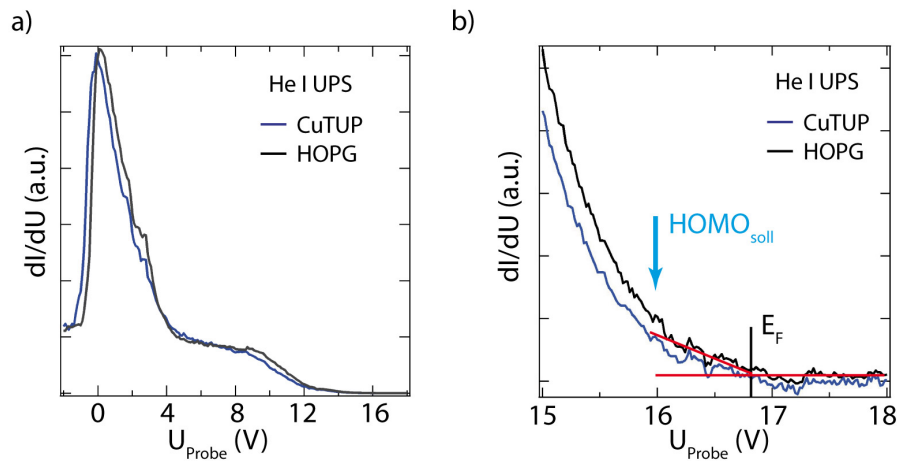


Abbildung 6.8: UPS-Spektren (He I) von CuTUP auf HOPG. Mit dem PEEM werden UPS-Spektren mit dem Gegenfeldanalysator aufgenommen. Aus den selben Aufnahmen werden aus unterschiedlichen Bereichen die UPS-Spektren für HOPG und CuTUP extrahiert und in a) bzw. in einer Detailaufnahme nahe der Fermikante in b) dargestellt.

und das HOMO von CuTUP sollte bei einem IP von 5.2 eV bei ca. 16.0 eV liegen. Das HOMO ist bei CuTUP, aber auch in einer detaillierteren Aufnahme, wie sie in Abb. 6.8 b) zu sehen ist, nicht erkennbar. Die Probenspannung bei der das HOMO auftreten sollte ist durch einen Pfeil markiert. Bei vergleichbaren UPS Messungen von selbst-assemblierten Cu-Porphyrin Monolagen konnten Rivas et al. [117] unter Verwendung eines Halbkugelanalysators ebenfalls keine HOMOs messen (Abb. 6.9 b), was sie auf eine geringe Ausbeute aus den HOMOs zurückführen.

6.1.3 Zusammenfassung und Diskussion – Energieschema

Die CuTUP-Monomere und Aggregate zeigen in den Absorptionsspektren ein ausgeprägtes Soret-Band bei jeweils 417 nm und 409 nm. Bei Aggregaten ist diese Blauverschiebung ein Indiz für H-Aggregate [55]. Zusätzlich zeigen die Aggregate eine Verbreiterung der Banden im Spektrum. Ursachen dafür können sein: i) Streuung an relativ großen nanoskopischen Aggregaten, ii) inhomogene Verbreiterung der elektronischen Bänder, aufgrund variierender lokalen Konfigurationen iii) Aggregation [118] oder iv) Bildung von Polymorphen. Dieses wird im nachfolgenden Kapitel 6.2 analysiert. Die Q-Bänder sind wie erwartet nach den Auswahlregeln nur schwach ausgeprägt und liegen um 550 nm. Trotz einer theoretischen Entartung der beiden HOMOs durch die D_{4h} Symmetrie sind im Monomer vier und nicht wie erwartet

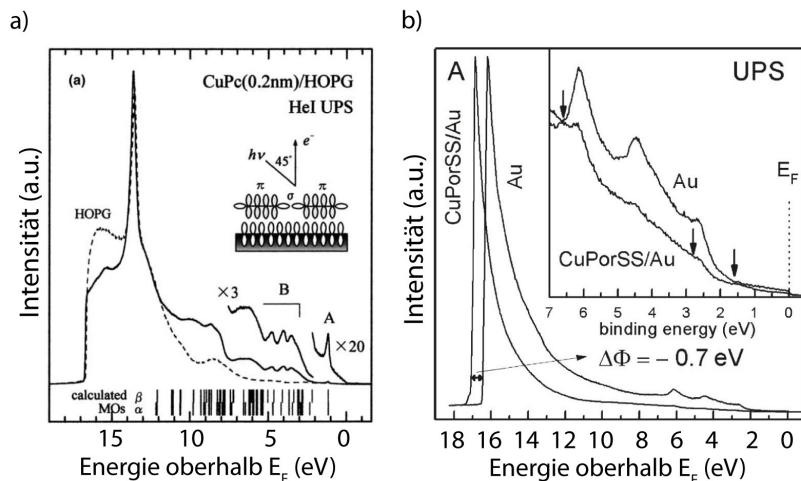


Abbildung 6.9: UPS-Spektren (He I) von CuPc aus der Literatur. In a) ist ein UPS-Spektrum für CuPc auf HOPG, das von Ueno et al. [116] gemessen wurde dargestellt. Die Lage der HOMOs sind hier gut erkennbar. Bei Rivas et al. [117] sind hingegen die HOMOs von selbst-assemblierten Cu-Porphyrin Monolagen, aufgrund der geringen Elektronenausbeute, nicht sichtbar.

zwei Q-Bänder sichtbar. Da sich die Q-Bänder teilweise überlappen und einige nur schwach ausgeprägt sind, liegt nur eine leichte Entartung vor.

Neben den optisch direkt anregbaren Zuständen sind über EEM Messungen starke Emissionssignale detektiert worden, die ab 750 nm bis zum Rand des Spektrums bei 850 nm gehen. Durch Messungen der Lebensdauer dieser Zustände wird in Kapitel 6.3 gezeigt, dass es sich hier um langlebige Zustände mit Lebensdauern von etlichen zehn Nanosekunden handelt. Diese Phosphoreszenz hat ihren Ursprung in den Trip-Dublett und Trip-Quartett Zuständen und kann nach den EEM Messungen sowohl aus den Soret- als auch aus den Q-Bändern bevölkert werden. Die vergleichsweise starke Phosphoreszenz und schwache Fluoreszenz ist durch einen effizienten Übergang zwischen den Soret- bzw. Q-Bändern und dem Trip-Dublett begründet. Das Intersystem Crossing (ISC) von $(^2S_2, ^2S_1) \rightarrow ^2T_1$ ist nicht spinverboten und kann über Ladungstransfer Zustände (CT) sehr effizienten übergehen [119].

Optische Messungen an Aggregaten weisen ebenfalls eine zur Fluoreszenz vergleichbare starke Phosphoreszenz auf.

Das Ionisationspotential ist bei einem 2PPE-Prozess durch den flachen Abfall der hochenergetischen Elektronen für CuTUP nicht direkt aus einem Photoemissionsspektrum messbar. Zur Bestimmung des IP werden DFT-Rechnungen und Photoemissionsmessungen unter Variation der Anregungswellenlänge des fs-Lasers analysiert und legen den Schluss nahe, dass sich das IP bei etwa 5.2 eV befindet. Diese Beobachtung führt auf die Annahme eines gesättigten sequentiellen 2PPE-Prozesses, bei einer Anregung von 4.7 eV, der zugleich eine sehr effiziente Anregung und eine lange Lebensdauer voraussetzt. Die Dynamik des langlebigen Zwischenzu-

standes wird weiter in Kapitel 6.3 und die effiziente Anregung in einem sequentiellen 2PPE-Prozess in Kapitel 6.4 analysiert.

Mit dem IP von 5.2 eV kann das Energielevel $^4/2T_1$ für den langlebigen Zustand (z.B. Trip-Dublett/Trip-Quartett) durch den Übergang zwischen dem 2PPE-Prozess bei 4.04 eV und dem sequentiellen 2PPE-Prozesse bei 3.49 eV eingegrenzt werden. Mit den Bedingungen:

$$2PPE : \quad \quad \quad ^4/2T_1 + h\nu < IP \quad (6.2)$$

$$sequentieller\ 2PPE : \quad ^4/2T_1 + h\nu > IP \quad (6.3)$$

liegt der langlebige Zustand im Bereich von $1.2\text{ eV} < ^4/2T_1 < 1.7\text{ eV}$ bzw. $729\text{ nm} < ^4/2T_1 < 1030\text{ nm}$. Dieses deckt sich auch mit dem beobachteten Phosphoreszenz-Bereich aus den optischen Messungen.

Das gewonnene Energieschema in Abb. 6.6 b) wird durch die Untersuchung der ortsaufgelösten Lage der Soret-Bänder und der langlebigen Zustände in den Kapiteln 6.2 und 6.3 noch erweitert.

6.2 Ortsaufgelöste Soret-Banden in Nanostrukturen

Im vorangegangenen Kapitel konnten durch optische Messungen an CuTUP-Aggregaten auf Glas eine starke Soret-Bande nachgewiesen werden. Solche Messungen geben aber immer nur Aufschluss über ein Ensemble. Bei Aggregaten kann die elektronische Konfiguration jedoch lokal stark variieren. Für ein zukünftiges tiefer gehendes Verständnis von lokalen Anregungsmechanismen und Transporteigenschaften ist die Möglichkeit der räumlich aufgelösten Untersuchung der Soret-Bande entscheidend. Dabei können die innere und die äußere Struktur eine Energie-Verschiebung und eine mögliche Aufspaltung der Soret-Bande (Davydov-Aufspaltung) bewirken. Dieses soll im Folgenden an CuTUP-Nanostrukturen auf HOPG untersucht werden. Hierzu wird die Elektronenausbeute im PEEM ortsaufgelöst in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge und der Polarisierung untersucht. Abschließend werden anhand der Davydov-Aufspaltung und der Morphologie der Nanostrukturen mögliche inneren Strukturen diskutiert.

6.2.1 Soret-Band Anregung

Die Lage der Soret-Bande wird typischerweise über optische Absorptionsmessungen bestimmt, wie sie in Abb. 6.1 an CuTUP in n-Heptan und auf Glas gezeigt sind. In der n-Heptan Lösung liegt das Soret-Band der Monomere bei 409 nm. Für die ortsaufgelöste Bestimmung der Soret-Bande in den Aggregaten wird die 2PPE-

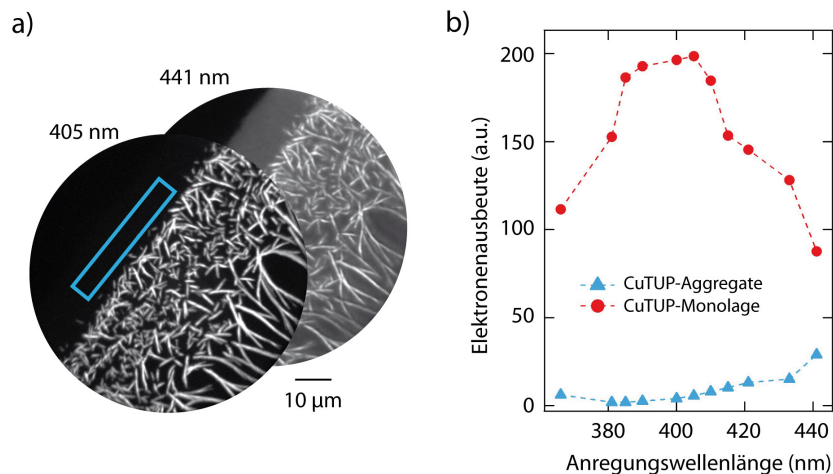


Abbildung 6.10: Wellenlängenabhängige 2PPE-PEEM Untersuchungen der Soret-Bande von CuTUP auf HOPG. Unter a) sind zwei PEEM-Aufnahmen bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen von 405 nm bzw. 441 nm gezeigt. Bei der Anregung mit 441 nm sind gut die drei Bereiche auf der Probe zu erkennen, die von oben links beginnend reines HOPG (dunkel), Monolagen von CuTUP (grau) und anschließend verästelte helle nanoskopische Aggregate zeigen. Unter b) ist die aufsummierte Elektronenausbeute der nanoskopischen Aggregate und die Ausbeute aus dem blau markierten Rechteck (siehe a) auf der Monolage dargestellt. Die Aggregate weisen ein Maximum bei 405 nm auf, dass jedoch bei der Monolage nicht beobachtet wird. Nach [HH1].

Elektronenmikroskopie verwendet. Hier regt der erste Laserpuls resonant die Soret-Bande an und über einen weiteren Puls wird dann das IP überwunden. Durch das Durchstimmen der Anregungswellenlänge zwischen 360 nm und 441 nm kann die Lage der Soret-Bande bestimmt werden. In Abb. 6.10 a) sind PEEM-Aufnahmen von CuTUP auf HOPG gezeigt, die jeweils bei 405 nm bzw. 441 nm angeregt wurden. Auf der linken Seite der Probe ist reines HOPG, das eine sehr geringe Elektronenausbeute aufweist und hier dunkel ist. Es grenzt ein Bereich mit Monolagen von CuTUP an, welcher bei einer Anregung von 441 nm durch einen grauen Streifen sichtbar ist. Anschließend beginnt der Bereich mit nanoskopischen CuTUP-Aggregaten, die eine verästelte Morphologie mit einer sehr hohen Elektronenausbeute besitzen. Für einen Vergleich der Elektronenausbeute bei unterschiedlicher Anregungswellenlänge wird das Signal von HOPG als Referenz genommen und darauf normiert. Die Elektronenausbeute aller nanoskopischen Aggregate werden in der PEEM-Aufnahme in Abb. 6.10 a) über eine Maske selektiert, aufsummiert und in Abb. 6.10 b) abhängig von der Wellenlänge dargestellt. Die Aggregate weisen dabei ein breites Maximum zwischen 395 nm und 405 nm auf und sind damit in guter Übereinstimmung mit der optisch bestimmten Soret-Bande auf Glas bei 409 nm (Abb. 6.1). Die Monolage zeigt hingegen kein Maximum, da hier das Signal hauptsächlich von HOPG stammt,

deren Austrittsarbeit jedoch durch das Adsorbat reduziert ist [120]. Weiterhin ist es wahrscheinlich, dass bei der Monolage der optische Übergang in die Soret-Bande durch das Substrat unterdrückt wird [121]. Die unter Abb. 6.10 gezeigten Untersuchungen des Soret-Bandes sind in [HH1] veröffentlicht worden. Eine weitergehende lokale Analyse wird im nächsten Unterkapitel diskutiert.

6.2.2 Lokale Soret-Bande: Davydov-Aufspaltung

In supramolekularen CuTUP-Aggregaten sind eine Vielzahl unterschiedlicher Morphologien vorhanden (siehe Kapitel 3.2). Die Morphologie sagt zwar nicht direkt etwas über die innere Struktur aus, sie kann aber, durch die große beobachtete Vielfalt, einen Hinweis auf einen unterschiedlichen inneren Aufbau geben. Im Folgenden wird untersucht, wie die Morphologie Einfluss auf die Soret-Bande hat. Hierzu ermöglichen die PEEM-Aufnahmen eine detailliertere räumliche Analyse der Lage der Soret-Bande von einzelnen nanoskaligen Aggregat-Ästen. In Abb. 6.11 a) sind PEEM-Aufnahmen von der selben Probenstelle bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen des fs-Lasers von 390 nm, 400 nm und 410 nm dargestellt. Die Intensität der Äste ändert sich mit der Wellenlänge. Es existieren Äste, die bei 390 nm hell sind und zu 410 nm dunkler werden und welche, die ein entgegengesetztes Verhalten zeigen und bei 410 nm hell sind und zu 390 nm dunkler werden. Wird aus einem Datensatz der PEEM-Aufnahmen bei verschiedenen Anregungswellenlängen zwischen 360 nm und 441 nm jeweils für jedes Pixel das Maxima über einen Fit mit einer Gaußkurve bestimmt, kann eine Karte über die Lage der Soret-Bande, wie sie in Abb. 6.11 b) gezeigt ist, erstellt werden. Die Soret-Band-Karte weist eine bimodale Verteilung auf, deren Histogramm in Abb. 6.11 c) zwei Maxima bei 387 nm bzw. 408 nm zeigt. Die Differenz der Soret-Banden beträgt $\Delta\lambda = 21$ nm.

Eine Aufspaltung der Soret-Bande kann bereits bei Dimeren durch eine nicht-kollineare Anordnung der Moleküle, oder in Molekülkristallen durch nicht translationssinvariante Molekülanordnung in der Einheitszelle entstehen (siehe Kapitel 2.3.2). Bei Monolagen von CuTOOPP (Kupfer 5,10,15,20-tetrakis [4-(1-octyloxy)phenyl] porphyrin) spaltet die Soret-Bande zum Beispiel in zwei Komponenten von 398 nm und 436 nm, verglichen zum Monomer bei 419 nm, auf [122]. Auch andere Molekülkristalle aus Porphyrinen weisen in der Regel eine Aufspaltung in zwei Banden auf [62, 123]. Für die CuTUP-Aggregate würde dieses bedeuten, dass bereits jeder Ast zwei Soret-Banden haben müsste. Da die Davydov-Aufspaltung in der geometrischen Anordnung der Moleküle zueinander begründet ist, hängt die Anregung der Davydov-Komponente von der Polarisierung der anregenden Strahlung ab. Zur Überprüfung der Davydov-Aufspaltung werden polarisationsabhängige Messungen durchgeführt.

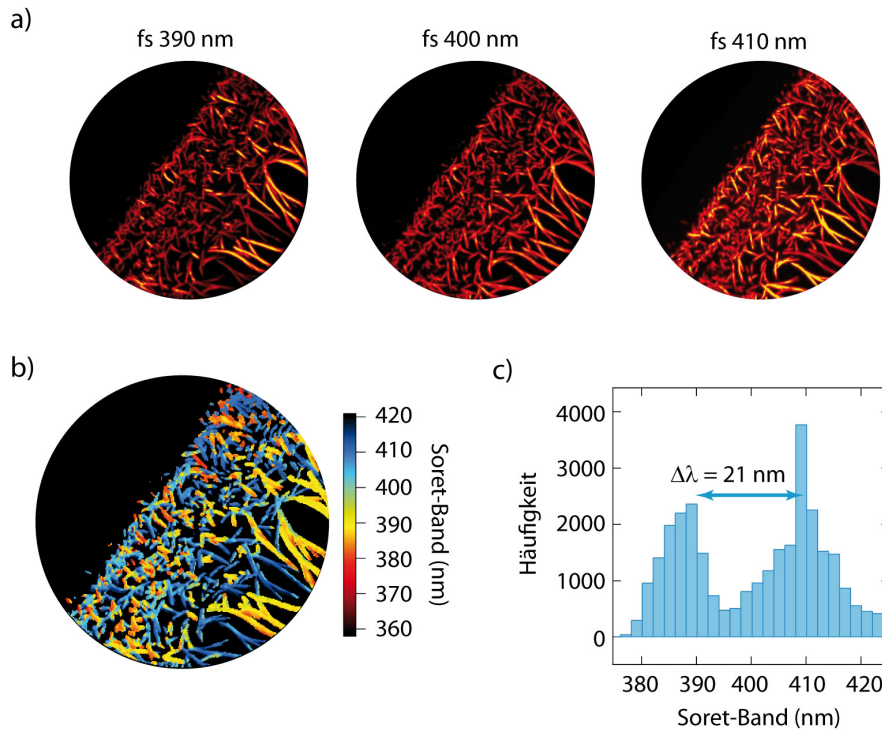


Abbildung 6.11: Bestimmung der Soret-Bande von nanoskopischen CuTUP-Aggregaten auf HOPG. Unter a) sind PEEM-Aufnahmen bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen des fs-Lasers von 390 nm, 400 nm und 410 nm gezeigt. Die Intensität der Äste variiert in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge. b) Über eine pixelweise Bestimmung der Lage des Soret-Bandes lässt sich eine Soret-Band-Karte erstellen. Sie zeigt eine bimodale Verteilung, die sich auch in dem Histogramm der Soret-Band-Karte in c) widerspiegelt. Die Maxima liegen jeweils bei 387 nm und 408 nm.

Die Polarisation des linear polarisierten Lasers wird über ein $\lambda/2$ -Plättchen gedreht. Der Laserpuls trifft die Probe unter einem Winkel von $\alpha = 65^\circ$ zur Oberflächennormalen (Abb. 6.12 a). Die Ausrichtung der Polarisationsachse kann über den Azimut φ und den Polarwinkel Θ angegeben werden, deren Winkelbereiche durch den Einfallswinkel des Laserstrahls begrenzt sind (Abb. 6.12 b). Der Azimut wird durch Drehen der Polarisation im Bereich von $\varphi = 0^\circ \dots 360^\circ$ variiert, wodurch sich der Polarwinkel, durch den Einfallswinkel des Laserstrahls, nur in einem Bereich von $\Theta = 25^\circ \dots 90^\circ$ ändert.

Wie bereits gezeigt, ändert sich die Elektronenausbeute einzelner Äste bei konstanter Polarisation mit der Anregungswellenlänge (siehe Abb. 6.13 a). Weiterhin kann bei einer festen resonanten Anregungswellenlänge (z.B. 390 nm) die Intensität von dunklen Ästen durch Drehen der Polarisation erhöht werden, wodurch sich gleichzeitig die Intensität von hellen Ästen verringert (siehe Abb. 6.13 b). Die Photoelektronenausbeute hängt davon ab, wie die Polarisationsachse des Lasers im

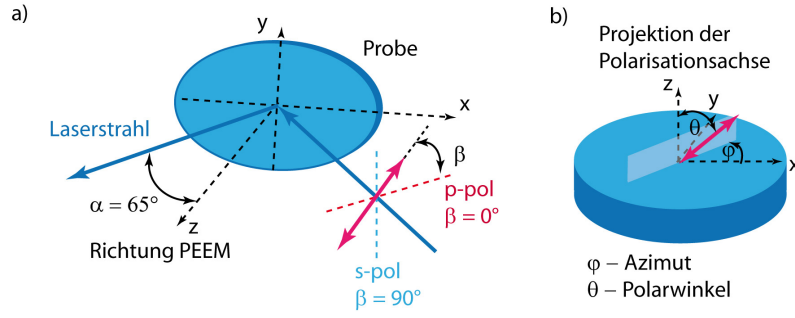


Abbildung 6.12: a) Geometrie zwischen Laserstrahl und Probe. Die Polarisationsachse der Laserstrahlung wird durch ein $\lambda/2$ -Plättchen gedreht. b) Die Projektion der Polarisationsachse ist durch den Azimut φ und den Polarwinkel θ bestimmt.

Vergleich zur Dipolachse des Moleküls orientiert ist. Sind beide Achsen parallel ist die Elektronenausbeute am größten. Im Folgenden werden die projizierten Dipolachsen der Moleküle auf die Probenoberflächen genauer untersucht. Dazu ist in Anhang A.6 eine Beziehung für die 2PPE-Elektronenausbeute Y_{2PPE} unter Berücksichtigung der molekularen Dipolachsen hergeleitet. Es gilt:

$$Y_{2PPE} \propto (\sin(\gamma) \cdot \sin(\beta) + \cos(\beta) \cdot \cos(\alpha) \cdot \cos(\gamma))^4, \quad (6.4)$$

mit dem Einfallswinkel $\alpha = 65^\circ$ des Lasers, der Polarisationsrichtung des Lasers β und der in die Probenebene projizierten Winkel der Dipolachse der Moleküle γ . Liegt die Dipolachse in der horizontalen Ebene entlang der x-Achse, ist $\gamma = 0$. Die Anordnung des Koordinatensystems auf der Probe ist in Abb. 6.12 dargestellt. Exemplarisch werden zwei Äste A und B (siehe Abb. 6.13 a) näher untersucht, die eine komplementäre Intensität bei den Resonanzwellenlängen von ≈ 390 nm und ≈ 410 nm besitzen. Die polarisationsabhängigen Elektronenausbeuten sind auf das Signal von HOPG normiert. Details dazu sind in Anhang A.6 beschrieben. In dem Polardiagramm von Ast A (siehe Abb. 6.13 c) sind die Ausbeuten entsprechend Gl. 6.2.2 gefittet. Bei der resonanten Anregung bei 410 nm sind die Dipolachsen der Moleküle entsprechend dem Winkel $\gamma_{A1} = 213^\circ$ orientiert und bei 390 nm in Richtung $\gamma_{A2} = 274^\circ$. Ein genau entgegengesetztes Verhalten zeigt das Polardiagramm von Ast B. Deren Dipole sind bei 410 nm entsprechend dem Winkel $\gamma_{B2} = 281^\circ$ bzw. bei 390 nm entsprechend $\gamma_{B1} = 212^\circ$ orientiert. Genau ein solches Verhalten ist zu erwarten, wenn die Soret-Bande 2S_2 durch Aggregation in zwei Davydov-Komponenten $^2S_2^{D1}$ und $^2S_2^{D2}$ aufspaltet. Die einzelnen Davydov-Banden können dann durch bestimmte Polarisationsrichtungen des Lichts angeregt werden. Die Winkelpaare γ_{A1} und γ_{A2} bzw. γ_{B2} und γ_{B1} zeigen nur geringe Unterschiede, die z.B. von der unterschiedlichen Orientierung der Äste auf der Probe stammen können.

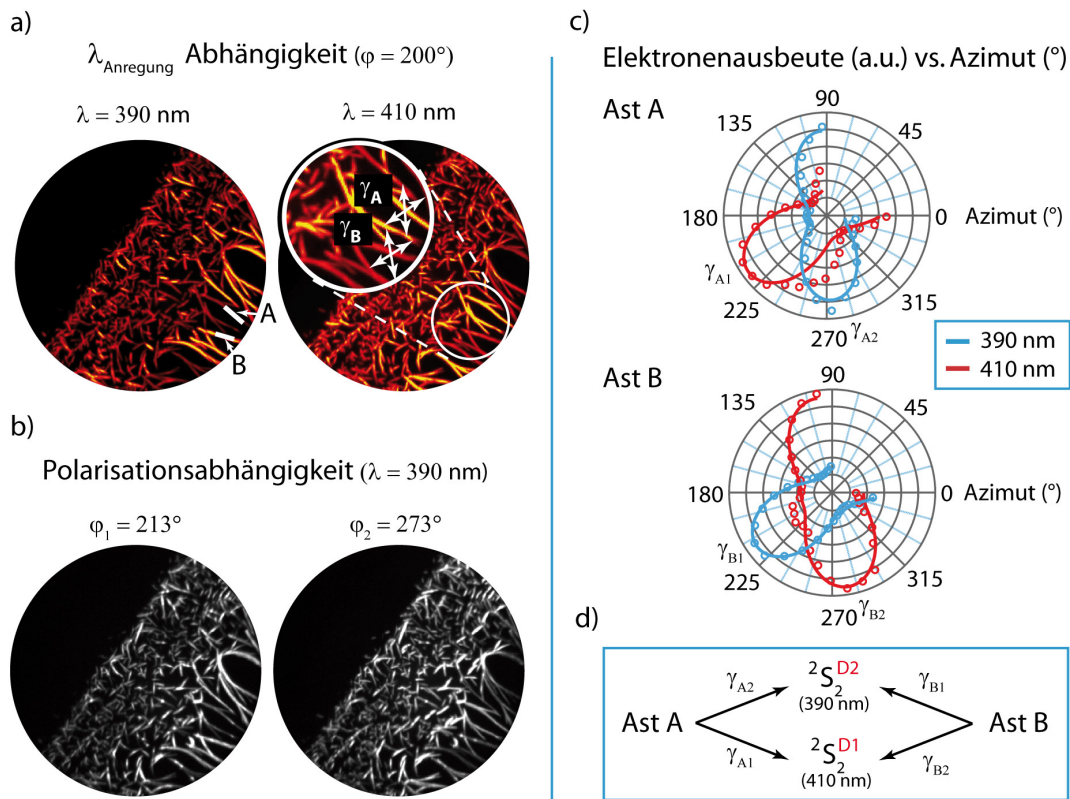


Abbildung 6.13: Wellenlängen- und polarisationsabhängige PEEM-Messungen zur Verifizierung der Davydov-Aufspaltung. In a) sind für die beiden resonanten Wellenlängen von $\approx 390 \text{ nm}$ und $\approx 410 \text{ nm}$ PEEM-Aufnahmen bei fester Polarisation gezeigt. In b) ist die Polarisationsabhängigkeit der Elektronenausbeute bei fester resonanter Anregung ($\approx 390 \text{ nm}$) und unterschiedlichen Azimut-Winkeln von $\varphi_1 = 213^\circ$ und $\varphi_2 = 273^\circ$ dargestellt. Die Abhängigkeit der Elektronenausbeute vom Azimut ist in c) für die beiden Äste A und B bei den resonanten Wellenlängen von $\approx 390 \text{ nm}$ und $\approx 410 \text{ nm}$ in einem Polardiagramm dargestellt. Es sind jeweils Maxima bei den Winkeln von γ_{A1} , γ_{A2} , γ_{B1} und γ_{B2} sichtbar. Eine schematische Darstellung der Resonanzbedingung ist in d) abgebildet.

Die resonanten Polarisationsachsen der Äste sind in einem vergrößerten Ausschnitt in Abb. 6.13 a) dargestellt. In Abb. 6.13 d) ist das Verhalten der Äste noch einmal schematisch zusammengefasst. Der Ast A besitzt die Soret-Banden $^2S_2^{D1}(\gamma_{A1})$ und $^2S_2^{D2}(\gamma_{A2})$ und der Ast B die Banden $^2S_2^{D1}(\gamma_{B2})$ und $^2S_2^{D2}(\gamma_{B1})$. Das komplementäre Polarisationsverhalten zwischen den Ästen A und B kann zum Einen an der 3D-Orientierung der Äste liegen oder zum anderen durch unterschiedliche Polymorphe verursacht werden. Die energetische Lage und Polarisationsabhängigkeit der Davydov-Komponenten hängt sowohl von der inneren Struktur als auch von der Morphologie ab, die im Folgenden diskutiert wird.

6.2.3 *Morphologie und Struktur*

Porphyrine und deren Metallkomplexe sind Grundbausteine, die durch Selbstorganisation hoch-symmetrische Strukturen mit unterschiedlicher Dimensionalität (1D-, 2D- und 3D-Strukturen) erzeugen können [124]. Die Aggregation erfolgt meist unter dem Einfluss von verschiedenen intermolekularen Wechselwirkungen wie: Van-der-Waals-Kräfte, $\pi - \pi$ -Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen [125]. Die Topographie der nanoskopischen CuTUP-Äste weisen im AFM sowohl runde als auch planare Oberflächen mit Stufen auf (siehe Abb. 6.14 a). Die CuTUP-Äste sind homogen, wie es in den TEM-Aufnahmen in Abb. 6.14 b) zu sehen ist und nicht hohl, wie es teilweise bei anderen Porphyrinen beobachtet wird (Abb. 2.10 b). Interessant ist auch der Winkel der Astgabelungen, der sehr gleich verteilt im Bereich zwischen 20° und 30° ist (Analyse von R. Broer hier nicht gezeigt).

6.2.4 *Zusammenfassung und Diskussion – Soret-Band Aufspaltung*

Durch 2PPE-Messungen wurde über das Durchstimmen der Wellenlänge die Lage der Soret-Bande bestimmt. Bei fester Polarisierung ist so eine Karte der Soret-Bande erstellt worden, die eine bimodale Verteilung mit den Maxima bei ≈ 387 nm und ≈ 408 nm aufweist. Eine Aufspaltung der Soret-Bande tritt bei nicht-kollinearen Dimeren und in Molekulkristallen auf, die Einheitszellen mit nicht-translationsinvarianten Molekülanordnungen besitzen. Alternativ sind auch planare Stapel (*offset stacking*), wie bei einem Mauerwerk (Kapitel 2.10), denkbar, die z.B. H- und J-artige Dipol-Wechselwirkungen aufweisen. Da die Aufspaltung der Soret-Bande geometrisch begründet ist, kann sie durch polarisationsabhängige Messungen nachgewiesen werden. Die polarisationsabhängige Elektronenausbeute hängt von der Orientierung des elektrischen Feldes des Lasers zu den Dipolachsen des Moleküls ab. Liegen beide parallel zueinander können die Moleküle maximal angeregt werden. HOPG weist eine Abhängigkeit auf, die aus dem Brewster-Winkel resultiert. Der Einfallswinkel des Lasers beträgt 65° und liegt damit im Bereich des Brewster-Winkels, wodurch die Strahlung bei s-Polarisation sehr viel stärker als bei p-Polarisation reflektiert wird. Die Elektronenausbeute ist hingegen hoch wo die Reflektivität gering ist, so dass sich diese mit der Polarisationsrichtung ändert. Bei einem ähnlichen System von Anthrazen-Inseln auf Silizium ist der Hintergrund, der zwischen den Inseln bestimmt wurde, von der Elektronenausbeute bei den Inseln abgezogen [121]. Ein solcher Hintergrundabzug kann motiviert sein, wenn davon ausgegangen wird, dass sich über die gesamte Probe ein effektives elektrisches Feld erstreckt, das durch den Graphit-Vakuum Übergang geprägt ist. Dieses hätte dann auch Einfluss auf die

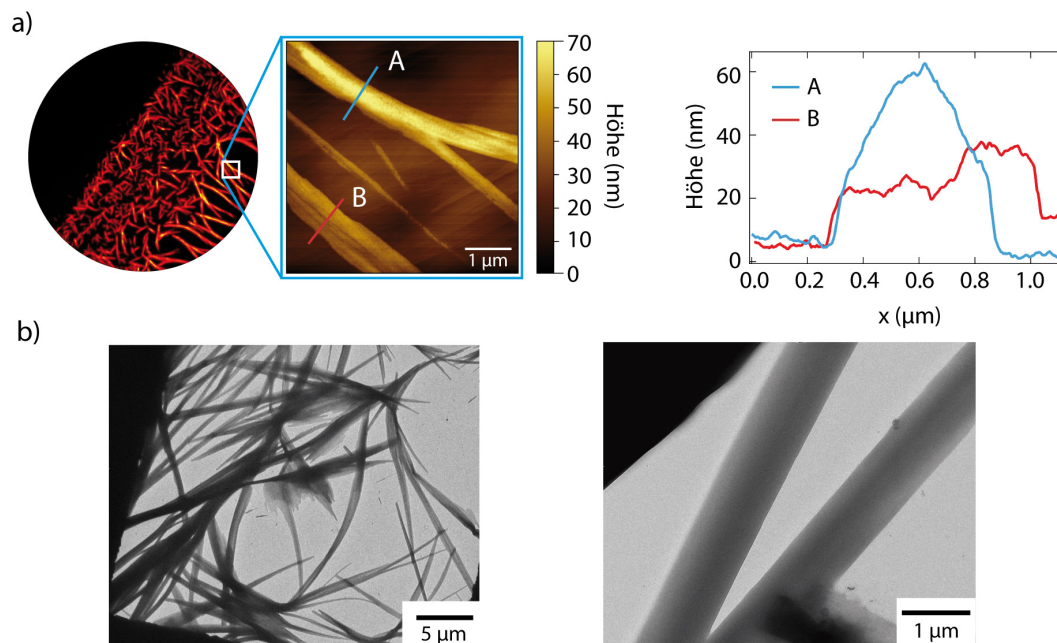


Abbildung 6.14: Morphologie von CuTUP-Aggregaten auf Graphit. In a) ist eine PEEM-Aufnahme gezeigt, aus der in dem markierten Bereich eine AFM-Aufnahme erstellt wurde. Daneben ist das Linienprofil von zwei Ästen dargestellt. In b) sind TEM-Aufnahmen von CuTUP-Ästen zu sehen. (TEM-Aufnahmen von Dr. G. Holzhüter, AG Nano- und Biomaterialien).

Elektronenausbeute bei den Anthrazen Inseln bzw. bei den CuTUP-Aggregaten. Ein solches Verhalten ist durch die Normierung auf das HOPG-Signal auch bei den Aggregaten berücksichtigt worden. Solche optischen Einflüsse auf die Photoemission sollen in der Zukunft noch weiter analysiert werden.

Die Untersuchung zweier Aggregat-Äste weist jeweils zwei ausgezeichnete Polarisationsrichtungen ($\gamma_{A1/B1}$ und $\gamma_{A2/B2}$) auf, die entweder zu einer maximalen Intensität bei ≈ 390 nm oder bei ≈ 410 nm führen. Beide Äste besitzen ein komplementäres Verhalten und haben bei fester Wellenlänge entweder bei $\gamma_{A1/B1}$ oder $\gamma_{A2/B2}$ ein Maximum. Die Ursache kann in einer unterschiedlichen dreidimensionalen Orientierung der Äste oder durch verschiedene Polymorphe mit unterschiedlichen inneren Struktur begründet sein. Polarisationsabhängige Fluoreszenzmessungen von M. Bahrami (AG Speller) und R. Broer am selben System zeigen eine maximale Emission bei einer Polarisation in der Probenebene senkrecht zu den Ästen. Da dort mit breitbandigem Licht angeregt wurde, werden damit auch beide Davydov-Komponenten angeregt, wodurch eine effektive Polarisationsrichtung für die maximale Fluoreszenz gemessen wird. Im Prinzip entspricht diese effektive Polarisationsrichtung einer Linearkombination der im PEEM beobachteten Polarisationsrichtungen, die jeweils mit der Oszillatorstärke der Davydov-Komponenten

gewichtet werden müssen. Bei gleicher Oszillatorstärke resultiert damit im PEEM ebenfalls eine effektive Polarisierung senkrecht zu den Ästen und ist somit mit den Fluoreszenzmessungen kompatibel.

Die innere Struktur ist bis dato nicht geklärt. TEM-Messungen weisen jedoch auf einen homogenen inneren Aufbau der Äste hin. Neben einer großen Anzahl von verschiedenen Morphologien (siehe Kapitel 3.1.1) weisen selbst die einzelnen Äste Variationen mit runden oder flachen Oberflächen auf (Abb. 6.14). Auch ist bekannt, dass solche Äste eindimensional wachsen, was häufig durch $\pi - \pi$ Wechselwirkungen begründet wird [126]. Die $\pi - \pi$ -Wechselwirkungen sind attraktive nicht-kovalente Anziehungskräfte zwischen aromatischen Ringen, die π -Orbitale besitzen. In zeitaufgelösten Mikroskopie-Aufnahmen ist ein Wachstum entlang der Enden der CuTUP-Äste zu sehen (gemessen von M. Bahrami; hier nicht gezeigt). Dieses ist kompatibel mit der einheitlichen elektronischen Lage der Soret-Bänder in den Ästen, die ebenfalls auf eine homogene Struktur in diesen schließen lässt. Die $\pi - \pi$ -Wechselwirkungen können bevorzugt zu T-förmigen oder versetzten Anordnungen der Moleküle (*offset stacking*) führen, wobei beide Arten eine Davydov-Aufspaltung hervorrufen. Eine Stapelung mit direkt über einander liegenden Molekülen ist wegen abstoßender Wechselwirkungen nicht möglich. Eine T-förmige Anordnung von Molekülen ist in selbst-organisierten Zink(II)-Porphyrinen mit Pyridin-Seitengruppen gezeigt worden [123]. Versetzte Anordnungen werden z.B. von CuPc ausgebildet, die ebenfalls eine Davydov-Aufspaltung zeigen und in der β -Phase ein Fischgrätenmuster ausbilden [55]. Bei einer T-förmigen Anordnung ist der Unterschied zwischen den beiden Dipolachsen, die zur Davydov-Aufspaltung führen, 90° . Da wir eine Differenz von ca. 61° bzw. 69° auf den Ästen messen spricht dieses eher für eine innere Struktur mit versetzt angeordneten Molekülen.

Streng genommen können die beiden beobachteten Resonanzen auch durch Polymorphe verursacht sein, da durch das Durchstimmen der Wellenlänge jeweils an einem Ort nur eine Davydov-Komponente bestimmt ist. Zwar zeigen die Polarisationsmessungen, dass es an jedem Ort mindestens eine weitere Komponente geben muss, aber die genaue Wellenlänge ist nicht bestimmt worden. Es sprechen jedoch sehr viele Analysen dafür, dass verschiedene Polymorphe nicht die Ursache sind: i) die ähnliche Morphologie, ii) der gleiche Winkel der Astgabelung, iii) ähnliche Differenz der resonanten Azimut-Winkel von $\Delta\gamma_A = 61^\circ$ bzw. $\Delta\gamma_B = 69^\circ$ und iv) der Azimut-Winkel, bei der höchsten Ausbeute, ändert sich bei der Wellenlängenschiebung, was darauf schließen lässt, dass die Resonanzwellenlänge getroffen ist oder zumindest nicht weit entfernt ist. Dieselbe innere Struktur der Äste ist also sehr wahrscheinlich. Weitere polarisationsabhängige Messungen bei variierender Anregungswellenlänge könnten einen genauen Aufschluss darüber geben, wie stark die Davydov-Aufspaltung für jeden Ast ist. Bei einer einheitlichen inneren Struktur ist keine Variation der Davydov-Aufspaltungen zu erwarten.

Die Topographie der CuTUP-Äste weisen im AFM sowohl runde als auch planare Oberflächen mit Stufen auf. Dieselben Äste, die jedoch in Abb. 6.14 a) im AFM eine unterschiedliche Topographie aufweisen zeigen im PEEM die selbe polarisationsabhängige Soret-Band Aufspaltung (vergleiche Abb. 6.11 b), was auf eine gleiche innere Struktur schließen lässt, trotz unterschiedlicher nanoskopischer Form.

Die genaue innere Struktur könnte unter anderem mit XRD-Messungen entschlüsselt werden [126], falls die Streuintensität der Aggregate ausreichend ist.

6.3 *Dynamik langlebiger Zustände*

Wie bereits in den EEM-Spektren und mit dem Fluoreszenzmikroskop gezeigt, weisen CuTUP-Monomere und -Aggregate eine starke Phosphoreszenz auf. In diesem Abschnitt werden die Lebensdauern der Zustände im Monomer und im Aggregat mit der zeitaufgelösten optischen Emissionsspektroskopie bestimmt. Diese Messungen sind in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Lochbrunner (Universität Rostock) entstanden. Für eine orts aufgelöste Messung der Lebensdauern werden CuTUP-Aggregate mit dem 2PPE-PEEM untersucht. Da die Lebensdauern in den ns- bis μ s-Bereich reichen, musste eine neue Strategie zur Messungen dieser sehr langen Zeiten entwickelt werden. Neben den Zuständen, die bereits aus den optischen Messungen bekannt sind, konnte ein neuer dunkler Zustand im μ s-Bereich mit dem PEEM entdeckt werden. Die hier dargestellten Resultate zur Dynamik langlebiger Zustände sind in [HH1] veröffentlicht.

6.3.1 *Optische Methoden: Strahlende Übergänge*

Die Dynamik der optischen Übergänge des CuTUP werden hier mit der zeitaufgelösten optischen Emissionsspektroskopie untersucht. Neben den Lebensdauern von CuTUP-Monomeren sind hier auch die dynamische Eigenschaften des Aggregats auf HOPG gemessen. Im Anschluss daran folgen vergleichende PEEM-Messungen.

CuTUP in n-Heptan (Monomer):

Zur Anregung der CuTUP-Moleküle wird ein gepulster durchstimmbarer Laser (EKSPLA NT200) bei einer Wellenlänge von 410 nm verwendet, so dass das Soret-Band resonant angeregt wird. Der experimentelle Aufbau ist in Anhang A.3 zu finden. Das CuTUP wird in n-Heptan gelöst und mit Argon gespült, um den Sauerstoff zu entziehen, der sonst die Phosphoreszenz unterdrücken kann. Die Lebensdauer-messungen sind in Abb. 6.15 a) in einem Wellenlängenbereich von 400 nm – 900 nm, mit zwei unterschiedlichen Zeitachsen, dargestellt. Die über den gesamten Zeitbereich aufintegrierte Intensität ist in Abb. 6.15 b) in Abhängigkeit von der Wellenlänge

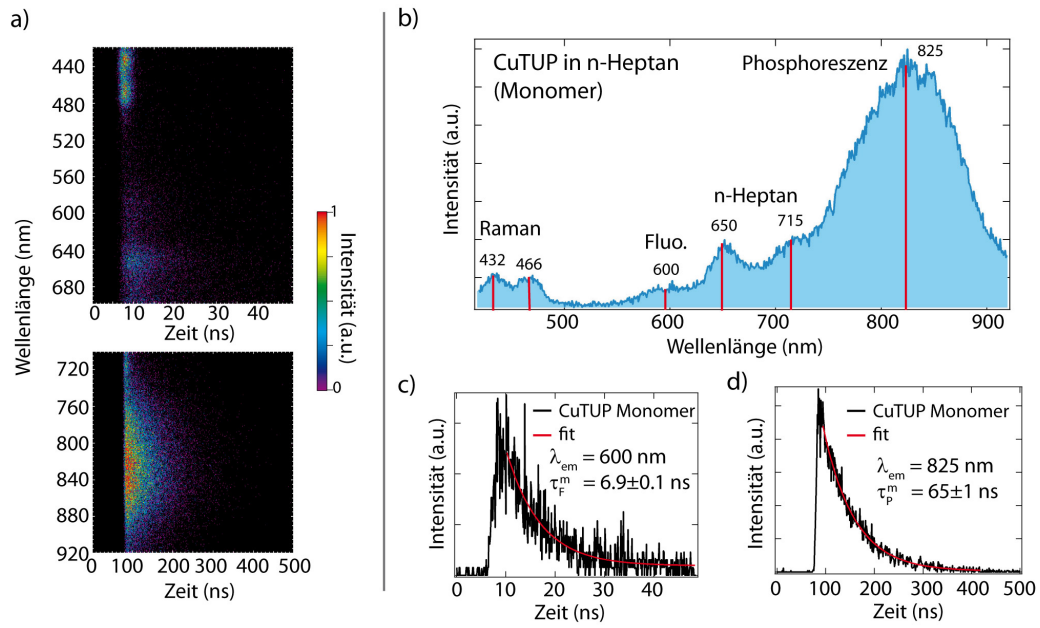


Abbildung 6.15: Zeitaufgelöste optische Emissionsspektroskopie an CuTUP-Monomeren in n-Heptan. In a) ist das Fluoreszenzsignal in Abhängigkeit von der Emissionswellenlänge und der Zeit nach der Anregung aufgetragen. Zu beachten ist die unterschiedliche Skalierung der Zeitachsen. Das über den gesamten Zeitbereich aufintegrierte Spektrum in b) zeigt sowohl Fluoreszenz als auch Phosphoreszenz, deren Lebensdauern in c) und d) über einen exponentiellen Abfall angenähert sind.

gezeigt. Es ist ein intensives Phosphoreszenz-Band bei 750 nm – 900 nm und eine schmalbandigere Fluoreszenz bei 600 nm zu sehen. Die Raman-Banden bei 432 nm und 466 nm sowie die Banden vom Lösungsmittel (n-Heptan bzw. Verunreinigungen) bei 650 nm und 715 nm können über EEM-Messungen (Kapitel 6.1.1) zugeordnet werden. Die Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-Lebensdauern sind jeweils über einen einfachen exponentiellen Zerfall angenähert. Es ergeben sich jeweils $\tau_F^m = 6.9 \text{ ns}$ und $\tau_P^m = 64 \text{ ns}$.

CuTUP auf HOPG (Aggregat)

Die CuTUP-Aggregate auf HOPG sind in einer Vakuumzelle bei einem Druck von $7 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ gemessen worden. Damit werden mögliche Ursachen zur Unterdrückung der Phosphoreszenz, durch die Wechselwirkung mit anderen Stoffen weitestgehend ausgeschlossen. Die Anregung wird über die zweite Harmonische eines fs-Lasers bei 388 nm realisiert. Es zeigt sich, wie beim Monomer, eine starke Phosphoreszenz im Bereich von 750 nm – 900 nm (Abb. 6.16 a-b). Diese fällt jedoch im Gegensatz zum Monomer bi-exponentiell mit zwei Zeitkonstanten von $\tau_1 = 43 \text{ ns}$ und $\tau_2 = 268 \text{ ns}$ ab. Die Amplitudenspektren (Abb. 6.16 d) der beiden Lebensdauern A_{τ_1} und A_{τ_2} haben ein konstantes Verhältnis von $A_{\tau_1}/A_{\tau_2} = 2.40 \pm 0.04$. Bei

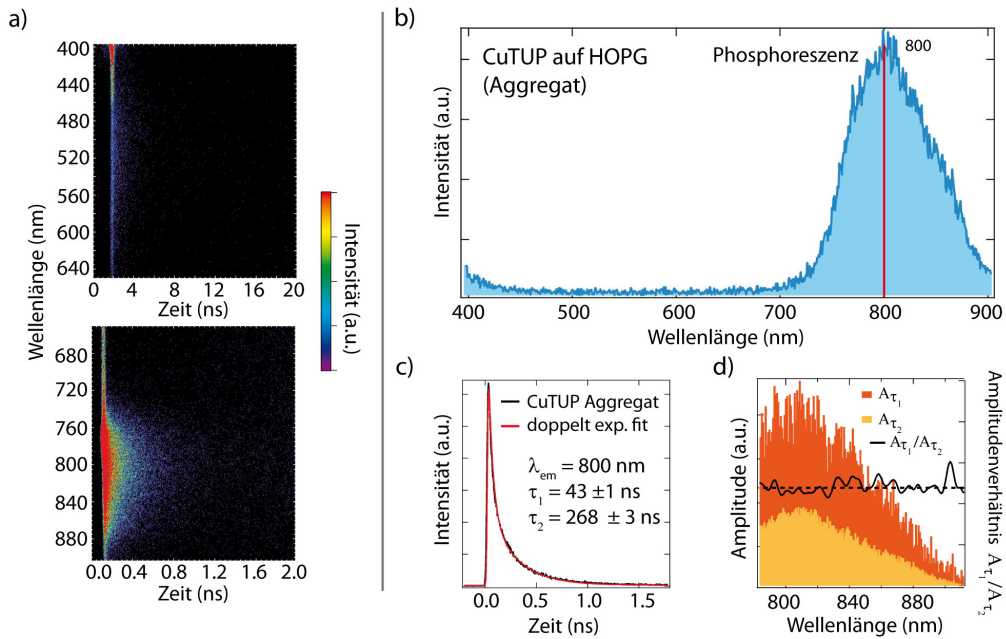


Abbildung 6.16: Zeitaufgelöste optische Emissionsspektroskopie an CuTUP-Aggregaten auf HOPG. Das Fluoreszenzsignal in Abhängigkeit von der Emissionswellenlänge und der Zeit nach der Anregung ist in a) abgebildet. Das über den gesamten Zeitbereich aufintegrierte Spektrum zeigt nur eine breite Phosphoreszenzverteilung (b). Der Abfall des Signals kann nur über einen bi-exponentiellen Zerfall genähert werden. Unter d) ist das Amplitudenspektrum zu den beiden Zerfallskonstanten aufgetragen, die ein konstantes Verhältnis aufweisen. Das erhöhte Signal nahe der Null-Linie bei ca. 400 nm entsteht durch das nicht komplett unterdrückte direkte Signal des Lasers. Da mit einem Gitterspektographen gemessen wird, wiederholt sich das Signal bei ca. 776 nm wieder.

dem Zerfall aus unterschiedlichen Zuständen sind zwei verschiedene Amplitudenspektren zu erwarten. Die Beobachtung erklärt sich, wenn beide Zerfallskanäle über denselben Zustand in den Grundzustand relaxieren oder zwei sehr dicht beieinander liegende Zustände existieren. Im Bereich um 500 nm wurde ein weiteres schwaches und optisch breites Fluoreszenzsignal mit einer Lebensdauer von 1.7 ns gemessen (siehe Abb. 6.16 a) oben). Dieses ist auch bei einer Referenzprobe ohne Aggregate beobachtet worden und ist demnach nicht dem CuTUP zuzuschreiben. Weiterhin wurde bei den Aggregaten bei anderen Wellenlängen keine Fluoreszenz detektiert.

6.3.2 Photoemissions-Messungen: Dunkle Zustände

Zur Untersuchung der Lebensdauern von langlebigen Zuständen mit dem PEEM wird eine Photonenenergie von 4.7 eV (266 nm) verwendet, die es erlaubt in einem

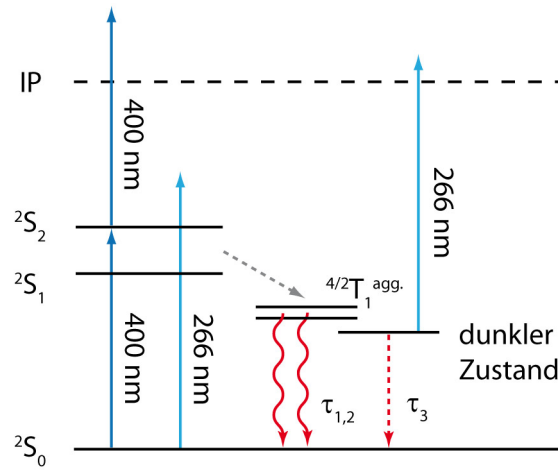


Abbildung 6.17: Schema der elektronischen Konfiguration von CuTUP-Aggregaten mit 2PPE-Anregungsmechanismen bei 405 nm und 266 nm. Nach [HH1].

sequentiellen 2PPE-Prozess mit dem zweiten Photon das IP von 5.2 eV zu überwinden (siehe Abb. 6.17 und Kapitel 6.1.2). Über den ersten Puls wird das Molekül zunächst angeregt und relaxiert in den 2S_2 -Zustand. Von hier kann, wie bereits in Kapitel 6.1 gezeigt, der 2T_1 direkt über einen CT-Zustand angeregt werden [119] oder er relaxiert zunächst in den 2S_1 und von dort in wenigen ps in den 2T_1 -Zustand [127]. Die Elektronenausbeute von der Anregung eines langlebigen Zustandes ist in Abb. 6.18 a) gezeigt.

Die Lebensdauern der langlebigen Zustände können mit einer zeitaufgelösten Pump-Probe Spektroskopie gemessen werden. Die Herausforderung besteht in den langen Lebensdauern, die mit der zeitaufgelösten Fluoreszenzspektroskopie zu ungefähr 270 ns bestimmt sind. Solche Zeiten können nicht mehr so einfach über einen Aufbau mit einer Verzögerungsstrecke realisiert werden. Hier wird ein spezieller Pump-Probe Aufbau verwendet, indem die Möglichkeit einer variablen Repetitionsrate des Lasers ausgenutzt wird. Die Verzögerungszeit wird variabel über einen *cavity dumper* eingestellt. Die Besonderheit ist ein konstanter Zeitabstand von T zwischen allen Pulsen. Im Gegensatz zum konventionellen Pump-Probe Experiment muss das System zwischen dem Probe- und dem nächsten Pump-Puls nicht mehr zwangsläufig in den Grundzustand relaxieren [128]. Der Nachteil ist, dass die Lebensdauer von dem zugrunde liegenden Anregungsmodell mit der Anzahl der involvierten Zustände und den Übergängen abhängt. Die genaue Anzahl der involvierten Zustände und deren Übergänge im Aggregat ist nicht bekannt. Das einfachste anzunehmende Modell besitzt drei Zustände, bestehend aus dem Grundzustand, einem kurzlebigen Zustand (z.B. Soret) und einem langlebigen Zustand. Daraus resultiert für die Besetzung des langlebigen Zustandes:

$$P(T) = \frac{r}{r - 1 + e^{\frac{T}{\tau}}} , \quad (6.5)$$

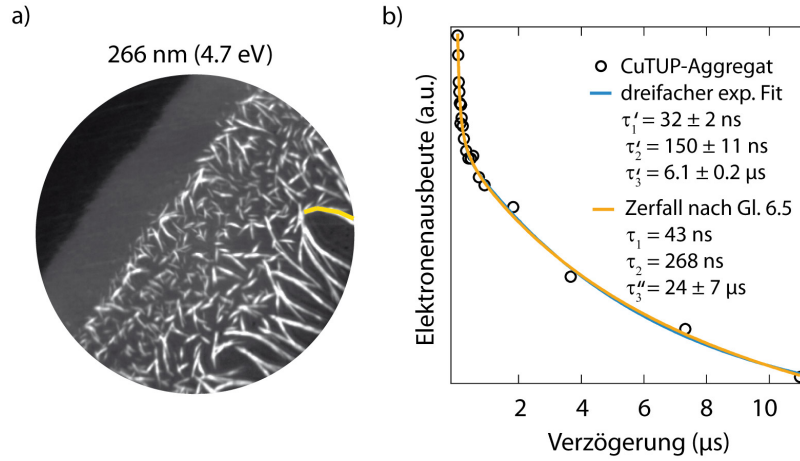


Abbildung 6.18: In a) ist eine PEEM-Messungen von CuTUP-Aggregaten auf HOPG dargestellt die mit einem fs-Laser bei 266 nm angeregt wurden. Die Elektronenausbeute aus dem in a) gelb markierten Aggregat-Ast in Abhängigkeit von der Verzögerung ist unter b) dargestellt. Die Lebensdauern τ'_i bzw. τ''_i werden über unterschiedliche Modelle über die Gl. 6.5 gewonnen. Nach [HH1].

mit der Größe r , der die Populationswahrscheinlichkeit des kurzlebigen Zustandes multipliziert mit dem Verzweigungsverhältnis für die Relaxation in den langlebigen Zustand repräsentiert. Die Gl. 6.5 ist in Anhang A.7 hergeleitet. Wie erwähnt hängt die Bestimmung des unteren Limits für die Lebensdauern vom Anregungsmodell ab. Im Folgenden werden dazu zwei Modelle vorgestellt. Das erste einfache Modell besitzt dabei keine Information über die Populationsverhältnisse der Zustände, wohingegen beim Zweiten erweiterten Modell zusätzliche Informationen aus den optischen Messungen einfließen.

Einfaches Modell: τ'

Wenn keine genaue Aussage zu r getroffen werden kann, kann mit $r = 1$ ein absolutes unteres Limit τ' für die Lebensdauer bestimmt werden. Der Strich an der Lebensdauer gibt an, dass es sich um ein unteres Limit handelt. Bei $r = 1$ geht die Gl. 6.5 in einen einfachen exponentiellen Zerfall, wie beim herkömmlichen Pump-Probe Experiment, über. Die Elektronenausbeute eines CuTUP-Aggregat Astes ist in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit in Abb. 6.18 b) gezeigt. Es sind zwei Regime im ns- und μs-Bereich zu sehen. Eine Annäherung mit einem dreifachen exponentiellen Abfall führt auf drei Lebensdauern mit $\tau'_1 = (32 \pm 2)$ ns, $\tau'_2 = (200 \pm 11)$ ns und $\tau'_3 = (6.1 \pm 0.2)$ μs. Die beiden Lebensdauern im ns-Bereich passen gut zu den beiden optisch bestimmten Zeiten. Zusätzlich wurde jedoch eine lange Lebensdauer im μs-Bereich gemessen, die zuvor optisch nicht zugänglich war und deswegen einen dunklen Zustand darstellt. Bei einer Repetitionsrate deutlich kleiner als $1/\tau_1$ und $1/\tau_2$, wie in Abb. 6.18 a), die bei 1 MHz gemessen wurde, zeigt die PEEM-

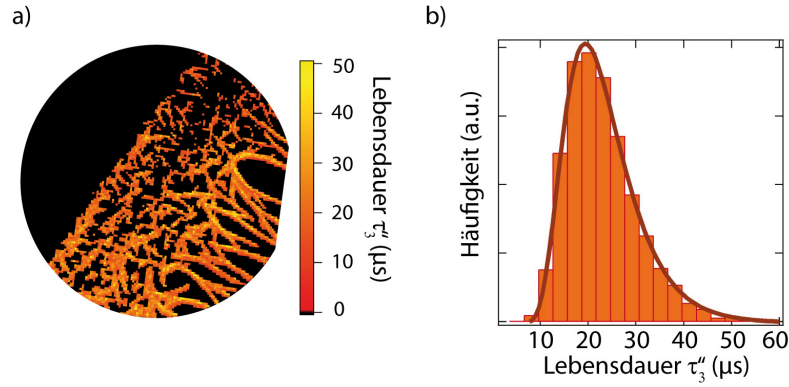


Abbildung 6.19: Lebensdauerkarte von τ_3'' aus dem dunklen Zustand und zugehöriges Histogramm der Lebensdauern, welches mit einer Log-Normalverteilung gefittet ist und ein Maximum bei $20 \mu\text{s}$ aufweist. Nach [HH1].

Aufnahme direkt die Populationskarte des langlebigen Zustandes.

Erweitertes Modell: τ_3''

Aus den optischen Messungen können einige Erkenntnisse gewonnen werden, die zu einem detaillierteren Bild für die Anregungs- und Emissionsmechanismen führen. Damit lässt sich, verglichen mit dem einfachen vorherigen beschriebenen Modell eine verbesserte Abschätzung für die untere Grenze machen und wird mit τ_3'' bezeichnet. Aus den Amplitudenspektren der optischen Messungen ist bekannt, dass $A_{\tau_1}/A_{\tau_2} = 2.40 \pm 0.04$ (siehe Kapitel 6.3.1). Diese beiden Emissionspfade haben ein Populationsverhältnis von $r_1/r_2 = 2.4$. Angenommen die restliche Anregung bevölkert den dunklen Zustand, dann ergibt sich $r_3 = 1 - r_1 - r_2 = 1 - 1.42 r_1$. So verbleibt nur noch r_1 als freier Parameter. Werden zusätzlich die optisch bestimmten Lebensdauern für τ_1 und τ_2 benutzt, ergibt sich mit der Gl. 6.5 für die Lebensdauer des dunklen Zustandes $\tau_3'' = (24 \mu\text{s} \pm 7) \mu\text{s}$. Mit diesem erweiterten Modell wird τ_3'' orts aufgelöst bestimmt und ist in einer Lebensdauerkarte in Abb. 6.19 a) dargestellt. Das Histogramm zu τ_3'' kann über eine Log-Normalverteilung mit einem Maximum bei $20 \mu\text{s}$ gefittet werden. Der angenäherte Kurvenverlauf nach Gl. 6.5 in Abb. 6.18 b) fällt nicht auf Null ab, sondern zeigt einen Intensitätsversatz von ca. 38% vom Maximum, was z.B. durch eine restliche angeregte Population begründet sein kann. Experimentell, sind damit noch langlebige Zustände nicht ausgeschlossen.

6.3.3 Zusammenfassung und Diskussion – Langlebige Zustände

Bei den CuTUP-Monomeren in n-Heptan wurde neben einer schwachen Fluoreszenz bei 600 nm mit einer Lebensdauer von $\tau_F^m = 6.9 \text{ ns}$ eine starke Phosphoreszenz

im Bereich von 750 nm – 900 nm mit einer Lebensdauer von $\tau_P^m = 64$ ns gemessen. Die Fluoreszenz ist durch die schnelle und effiziente Relaxation in den Triplet-Dublett Zustand unterdrückt [129] und die Lebensdauer der Phosphoreszenz stimmt mit vergleichbaren Molekülen, wie dem CuTPP überein [127, 129]. Bei CuTPP beträgt die Energiedifferenz zwischen 2T_1 und 4T_1 ca. 700 cm^{-1} (0.09 eV) [130], was bei Raumtemperatur eine Repopulation von $^4T_1 \rightarrow ^2T_1$ erlaubt. Die Lebensdauer resultiert aus dem dynamischen Prozess dieser beiden Zustände und relaxiert aus dem 2T_1 in den Grundzustand.

Im Aggregat werden für die Phosphoreszenz zwei Lebensdauern von $\tau_1 = 43$ ns und $\tau_2 = 268$ ns gemessen. Das konstante Amplitudenverhältnis beider Zustände weist auf eine Relaxation über den selben oder zwei dicht zusammen liegender Zuständen hin. Der Ursprung von zwei Lebensdauern mit dem selben Emissionsspektrum kann über Repopulationsprozesse, die zu einer Phosphoreszenz aus dem 2T_1 führen erklärt werden. Die Repopulation kann aus unterschiedlichen Zuständen hervorgerufen werden, die sowohl lokal (z.B. verschiedene Zustände des Aggregats) als auch räumlich (z.B. durch unterschiedliche Strukturen der Aggregate) variieren können. Zudem können unterschiedliche Dynamiken zwischen den 2T_1 und 4T_1 zu einer oder zwei dominierenden Lebensdauern führen [127]. Durch die Kopplung benachbarter Moleküle kann sich zum einen die Energiedifferenz zwischen 2T_1 und 4T_1 ändern und zum anderen können sich die Zustände verschieben oder verbreitern [55]. Bereits in den Absorptionsspektren in Abb. 6.1 ist eine Verbreiterung der Absorptionsbanden erkennbar, die über eine einfache Streuung hinaus geht. Vergleichbare Messungen an Aggregaten sind in der Literatur nur schwer zu finden. Wird CuTPP in eine Polymermatrix eingebettet, wird zumindest eine dynamische Verzerung der Konformation der Moleküle unterdrückt. Die elektronischen Kopplungen zwischen den Molekülen im Aggregat werden in der Matrix jedoch nicht widergespiegelt. Gouterman et al. [130] konnten in der Matrix sehr lange Lebensdauern im μs -Bereich nachweisen, die durch die Unterdrückung von Konformationsverzerrungen der Moleküle erklärt werden können [131]. Da die Emissionsspektren von den Monomeren und Aggregaten im Bereich der Phosphoreszenz sehr ähnlich sind, ist es wahrscheinlich, dass im Aggregat vergleichbare jedoch durch intermolekulare Wechselwirkungen modifizierte Zustände involviert sind. Diese werden zur Abgrenzung zu den Zuständen im Monomer mit $^4/2T_1^{agg}$ bezeichnet und sind in Abb. 6.17 dargestellt.

Zur Messung von Zerfallszeiten im ns- und μs -Bereich wird eine spezielle Pump-Probe Methode verwendet, die auf einen festen Pulsabstand zwischen allen Pulsen basiert. Grundsätzlich müssen die angeregten Zustände nicht zwangsläufig in den Grundzustand relaxieren bevor der nächste Anregungspuls kommt. Dieses erfordert zugleich ein komplexeres Verständnis über die Anregungsprozesse, die das Modell zur Berechnung der Lebensdauern bestimmt. Existiert nicht genügend Information, kann über diese Methode lediglich ein unteres Limit für die Lebensdauern bestimmt

werden. Es zeigt sich, dass die optischen Lebensdauern im ns-Bereich auch mit dem PEEM detektiert werden. Zusätzlich tritt ein Zerfall mit ca. $20\ \mu\text{s}$ auf, der aus einem dunklen Zustand herrührt. Dieser kann im PEEM gemessen werden, da anders als bei optischen Methoden, das Photoemissionssignal vor allem von der Besetzung der Zustände abhängt. Die Lebensdauerkarte des dunklen Zustandes ist homogen und deutet auf einen sehr robusten Mechanismus hin, der nicht durch strukturelle Faktoren, wie Kreuzungen der Aggregate, Höhenvariationen, Orientierung oder Verzweigungen beeinflusst wird. Zudem spricht dieses für eine geringe Migrationslänge der Exzitonen, unterhalb des Auflösungsvermögens des PEEM's.

Die genaue Herkunft dieses Zustandes muss noch weiter untersucht werden. Möglichkeiten sind polaronartige Zustände, die mit lokalen geometrischen Relaxationen des Aggregats verbunden sind oder intermolekulare Ladungstransfer-Zustände. Freie Ladungsträger, die durch eine Ladungstrennung entstehen, könnten durch Abschirmungseffekte ebenfalls zu sehr langen Lebensdauern führen.

Durch den gemessenen Intensitätsversatz der Zerfälle von Null sind zudem Lebensdauern, die über den μs -Bereich hinausgehen, nicht ausgeschlossen. Eine mögliche Ursache können photoinduzierte Ladungsträger sein, die in lokalen Zuständen gefangen sind [132]. Hinweise auf solche Zustände können in Leitfähigkeitsmessungen von Porphyrin-Nanodrähten gefunden werden [132, 133]. Durch die Anregung des LUMOs mit Licht kann bei zuvor isolierenden Porphyrinen eine Leitfähigkeit erzeugt werden [134]. Die LUMOs besitzen eine größere räumliche Ausdehnung als die HOMOs und können damit effektiver untereinander koppeln und Ladungen transportieren. Nach ausschalten des Lichts kann die Leitfähigkeit mit einer Zeitkonstante bis in den Bereich von etlichen Stunden abklingen [132]. Dabei hängt das Zeitverhalten nicht nur von der Art des Moleküls ab, sondern ändert sich auch mit dem Durchmesser der Nanodrähte und ist im geringeren Oberflächen-Volumen-Verhältnis bei dickeren Nanodrähten begründet [135]. Hier sinkt die Anzahl von Oberflächendefekten, die als Rekombinationszentren für die photoinduzierten Ladungsträger dienen und die Lebensdauer steigt bei dicken Aggregaten.

6.4 *Anregungsmechanismen bei kontinuierlicher Laserstrahlung*

Photoemissionsmessungen mit kontinuierlicher Bestrahlung sind häufig nur über einen Ein-Photonen Prozess durchführbar. Dabei liegt die Energie der Lichtquanten oberhalb des Ionisationspotentials. Für einen Zwei-Photonen Prozess über einen virtuellen oder realen Zwischenzustand, bei dem die Photonenenergien unterhalb des IP's liegt, reicht die Leistungsdichte in der Regel bei einer cw-Bestrahlung nicht aus. Bei der Zwei-Photonen Absorption erzeugt ein fs-Laser mit einer Pulsdauer

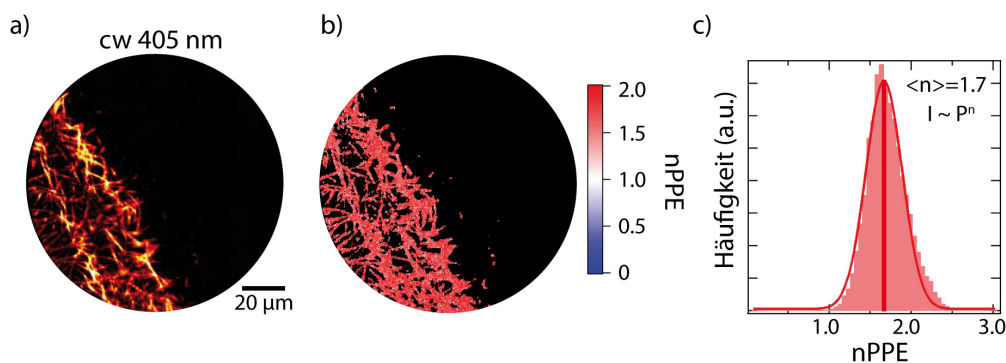


Abbildung 6.20: PEEM-Messungen von CuTUP auf HOPG angeregt mit einem cw 405 nm Laser. Die molekularen Aggregate sind in der PEEM-Aufnahme in a) deutlich erkennbar. Die Photonenordnung des Anregungsprozesses ist in einer Karte in b) und im zugehörigen Histogramm in c) dargestellt. Das Histogramm ist mit einer Gaußkurve gefittet und besitzt ein Maximum bei $n = 1.7$.

von 220 fs und einer Repetitionsrate von 76 MHz, z.B. eine 35000-mal höhere Zwei-Photonen Fluoreszenz bei Fluorophoren im Vergleich zu einer kontinuierlichen Anregung mit der gleichen mittleren Leistung [136]. Werden dafür starke cw-Laser verwendet, besteht durch die hohe mittlere Leistung die Gefahr des Aufheizens und der Degeneration von molekularen Proben. Die notwendige mittlere Leistung der cw-Strahlung bei der 2PPE kann jedoch durch stark absorbierende oder langlebige Zwischenzustände reduziert werden. Die Multi-Photonen Photoemission mit cw-Lasern wird im Folgenden an CuTUP-Aggregaten demonstriert. Es werden hierzu zwei verschiedene Anregungswellenlängen von 405 nm und 266 nm eingesetzt.

6.4.1 Anregung mit cw 405 nm und cw 266 nm

In Abb. 6.20 a) ist eine PEEM-Aufnahme von molekularen CuTUP-Aggregaten auf HOPG gezeigt. Mit der Wellenlänge von 405 nm wird die Soret-Bande resonant angeregt und über ein zweites Photon wird das angeregte Elektron herausgelöst. Die mittlere Anregungsleistung liegt bei 0.1 W/cm^2 , die Pulsdauer bei 200 fs und die Repetitionsrate bei 1 MHz. In der Karte der Photonenordnung (Abb. 6.20 b) und dem zugehörigen Histogramm (Abb. 6.20 c) wird eine homogene Ordnung mit $n = 1.7$ gemessen. Der Exponent n ist ein Maß für die Photonenordnung entsprechend nach $I \propto P^n$. Vergleichende Messungen zwischen cw- und fs-Anregungen mit der gleichen Wellenlänge und den zuvor beschriebenen Parametern zeigen, dass beim cw-Laser eine ca. 5-fach höhere mittlere Leistung nötig ist, um die gleiche Elektronenausbeute zu erzeugen. Trotz hoher cw-Leistung konnte keine Degeneration der Aggregate festgestellt werden.

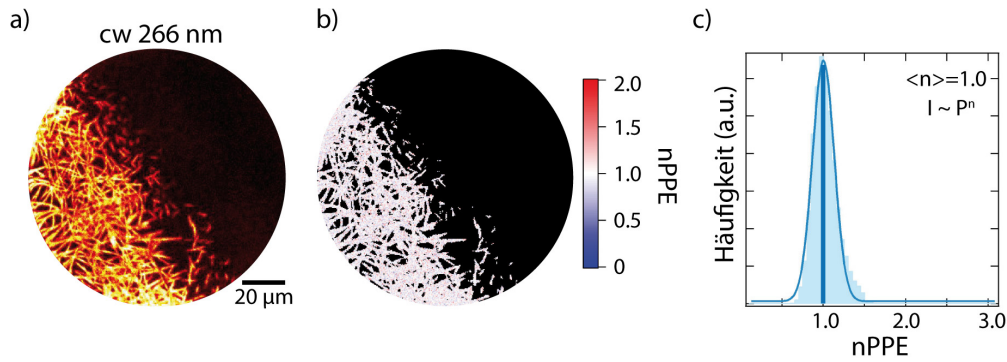


Abbildung 6.21: PEEM-Messungen von CuTUP auf HOPG angeregt mit einem cw 266 nm Laser. Die molekularen Aggregate sind in der PEEM-Aufnahme in a) deutlich erkennbar. Die Photonenordnung des Anregungsprozesses ist in einer Karte in b) und im zugehörigen Histogramm in c) dargestellt. Das Histogramm ist mit einer Gaußkurve angenähert und besitzt ein Maximum bei $n = 1.0$.

Bei der Anregung mit cw 266 nm ist im Vergleich zu 405 nm nur eine um ca. drei Größenordnungen geringere Leistungsdichte von 0.4 mW/cm^2 , für eine vergleichbare Photoelektronenausbeute, nötig. Die zugehörige PEEM-Aufnahme ist in Abb. 6.21 a) gezeigt. Die Karte der Photonenordnung (Abb. 6.21 b) und das zugehörige Histogramm (Abb. 6.21 c) zeigen eine homogene Ordnung mit einem Exponenten von $n = 1.0$. Bei der Anregung mit cw und fs 266 nm ist eine ähnliche mittlere Leistung, für eine vergleichbare Elektronenausbeute notwendig. Die geringe Photonenordnung von 1.0 kann neben einem direkten 1PPE-Prozess über einen gesättigten langlebigen Zwischenzustand, bei einem sequentiellen 2PPE erklärt werden (siehe Kapitel 6.1.2). Zur Identifizierung der Anregung wird nachfolgend ein Zwei-Farben Experiment vorgestellt.

6.4.2 Anregung mit cw 266 nm und moduliertem cw 405 nm Laser

Bei einer Anregung mit 266 nm sind im Prinzip zwei Anregungszenarien denkbar: 1) ein 1PPE-Prozess mit geringem IP und 2) ein sequentieller 2PPE-Prozess über einen gesättigten Zwischenzustand. Im Folgenden wird ein Zwei-Farben Experiment mit einer cw-Anregung bei 266 nm und einer überlagerten gepulsten Anregung von 405 nm durchgeführt. Im Fall eines sequentiellen 2PPE-Prozess, bei dem der langlebige Zwischenzustand nicht vollständig gesättigt ist, kann über ein solches Experiment die Lebensdauer des Zwischenzustandes bestimmt werden. Bei einem nicht vollständig gesättigten Zwischenzustand würde ein zusätzlicher 405 nm Puls zu ei-

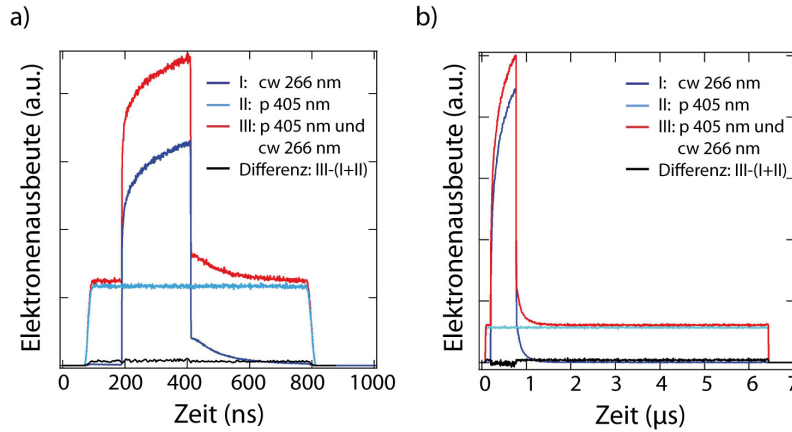


Abbildung 6.22: Elektronenausbeute von angeregten CuTUP-Aggregaten im ToF-DLD in Abhängigkeit von der Auftreffzeit. Es werden verschiedene Anregungskombinationen gemessen: (I) cw 266 nm Laser, (II) modulierter cw 405 nm Laser und (III) cw 266 nm und modulierter cw 405 nm Laser. Das Differenzsignal aus $III - (I + II)$ ist ungefähr Null. Abb. a) und b) zeigen jeweils verschieden gemessene Zeitskalen.

ner stärkeren Besetzung des Zwischenzustandes führen, wobei nach dem Puls die zusätzliche Besetzung des Zwischenzustandes wieder entvölkert wird, was sich in einer abfallenden Flanke der Elektronenausbeute zeigen würde. Aus dem Abfall könnte so die Lebensdauer des Zwischenzustandes gewonnen werden. Im Experiment regt der cw 266 nm die Probe dauerhaft an und wird zusätzlich mit einem cw 405 nm Laser überlagert, der gepulst mit einigen hundert ns betrieben wird. Die Elektronenausbeute wird mit dem ToF-DLD zeitaufgelöst, mit einer Auflösung von unter 0.9 ns, aufgenommen. In Abb. 6.22 a) ist die zeitabhängige Elektronenausbeute bei: (I) cw 266 nm, (II) modulierten 405 nm und (III) der gleichzeitigen Anregung mit 266 nm und modulierten 405 nm dargestellt. Eine kontinuierliche Anregung mit cw 266 nm führt zu einer konstanten Elektronenausbeute. Bei 405 nm wird die Pulsform des modulierten cw 405 nm Lasers gemessen, der eine Pulsbreite von ca. 200 ns aufweist. Die Form des Pulses ist zusätzlich mit einer Photodiode untersucht worden (hier nicht gezeigt). Der Puls hat eine abfallende Flanke von unter 1 ns mit einem Ausläufer bei geringen Intensitäten. Im Fall der gleichzeitigen Anregung (III) entspricht die gemessene Ausbeute nur der Summe des modulierten cw 405 nm (II) und des reinen cw 266 nm Lasers (I). Für das Differenzsignal gilt demnach $III - (I + II) \approx 0$. Auch bei einer längeren Zeitskala in Abb. 6.22 b) ist das Differenzsignal Null. Weiterhin müsste, bei einer zusätzlichen Bevölkering durch den 405 nm Puls an der abfallenden Flanke eine Lebensdauer des Zustandes messbar sein. Die Flanke fällt aber wie beim 405 nm Puls mit < 1 ns ab. Wenn es sich hier um einen sequentiellen 2PPE-Prozess handelt, muss der Zwischenzustand vollständig gesättigt sein. Alternativ kann ein 1PPE-Prozess nicht ausgeschlossen werden.

6.4.3 Zusammenfassung und Diskussion – kontinuierliche Laserstrahlung

Bei der resonanten Soret-Band Anregung mit cw 405 nm ist die Abhängigkeit der Elektronenausbeute von der Laserleistung ($P \propto I^n$) mit $n = 1.7$ leicht unterhalb von $n = 2$. Demnach handelt es sich bei der Anregung um eine 2PPE bei cw-Bestrahlung. Dieses ist sehr überraschend, da dieser Prozess in der Regel sehr unwahrscheinlich ist und hohe Leistungsdichten bedarf. Im Experiment muss die mittlere Leistung des cw-Lasers bei 405 nm nur fünf-mal so groß sein, wie beim fs-Laser, um die gleiche Elektronenausbeute zu erzeugen. Bei einer Zwei-Photonen Anregung über einen virtuellen Zwischenzustand, wie sie häufig bei der Zwei-Photonen Fluoreszenzmikroskopie genutzt wird, ist der Unterschied der mittleren Leistung zwischen dem cw-Laser und einem fs-Laser gerade $\sqrt{\frac{1.7}{\tau R}}$ [136, 137]. Der Exponent 1.7 resultiert in der Gleichung aus der Annahme eines sech^2 -Profils der Pulse. Bei einer Pulsbreite von $\tau = 200$ fs und einer Repetitionsrate von $R = 1$ MHz, wie in den hier vorgestellten Messungen, wird demnach bei gleicher Intensität für einen cw-Laser theoretisch eine 2900 mal höhere mittlere Leistung benötigt. Bei der 2PPE über einen realen Zwischenzustand, wie in den Experimenten in dieser Arbeit, muss hingegen die Lebensdauer dieses Zustandes mitberücksichtigt werden. Je länger dabei die Lebensdauer ist, desto geringer wird der Unterschied in der Elektronenausbeute zwischen der cw- und der fs-Anregung bei gleicher Laserleistung. Vergleichbare Messungen zur 2PPE bei cw-Bestrahlung konnten in der Literatur nicht gefunden werden.

Die resonante Anregung von Porphyrin Aggregaten scheint jedoch sehr effizient zu sein. Bei Zink-Porphyrinen wurde gezeigt, dass bei Dimeren und höheren Oligomeren die Zwei-Photonen Absorption (2PA) in das Q-Band verglichen zum Monomer enorm ansteigt [138, 139]. Der 2PA-Querschnitt, der im Monomer typischerweise $1 - 10$ GM (Goeppert-Mayer, $1 \text{ GM} = 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s Photon}^{-1} \text{ Molekül}^{-1}$) entspricht, steigt bei 13 Molekülen in einer linearen Kette auf 83000 GM an [138, 139]. Die Übergangsdipolmomente sind proportional zur elektronischen Delokalisierung. Damit lässt sich der starke 2PA-Anstieg durch eine breite elektronische Delokalisierung, die sich über die gesamte Kette ausbreiten kann, erklären [139]. Im Fall der Soret-Band Anregung ist der 2PA-Querschnitt in der Größenordnung von 10^3 GM. Die Aggregation kann also einen drastischen Einfluss auf das Absorptionsverhalten der Moleküle haben. Es sei angemerkt, dass bei einem Frenkel-Exzitonen System eine stärkere Lokalisierung der Elektronen existiert und die Übergangsdipolmomente unabhängig von der Anzahl der Moleküle im Aggregat sind [140]. In den, in dieser Arbeit, gezeigten Experimenten ist vor allem der 1PA-Querschnitt der Soret-Bande wichtig. Wie sich dieser bei der Aggregation der CuTUP-Moleküle verhält, ist bisher nicht bekannt.

Die Abweichung von der idealen 2PPE im Experiment mit $n = 1.7$ versus $n = 2$, lässt auf eine partielle Sättigung des Soret-Bandes, oder auch auf eine teilweise Entvölkerung des Grundzustandes schließen. Letztere kann unter anderem durch die Anregung eines langlebigen Zustandes (z.B. Triplett) verursacht werden.

Bei Anregung mit cw 266 nm ist die Elektronenausbeute linear von der Laserleistung abhängig. Auch die mittlere Leistung beim fs-Laser und cw-Laser ist, bei gleicher Ausbeute, identisch. Dieses lässt auf den ersten Blick auf einen 1PPE-Prozess schließen, bei dem das IP unterhalb von 4.7 eV liegt. Ist das IP jedoch höher, wofür viele Indizien sprechen (siehe Kapitel 6.1.1), ist ein sequentieller 2PPE-Prozess denkbar. Hier regt der erste Puls das Molekül an, welches wiederum schnell in den Trip-Dublett Zustand relaxiert. Mit dem zweiten Puls wird anschließend das Elektron aus dem 2T_1 oder einem dunklen Zustand herausgelöst. Die lineare Abhängigkeit $n = 1$ zeigt, dass ein Teilprozess in der Anregung gesättigt ist.

Anhand eines Zwei-Farben Experiments mit einem cw 266 nm Laser und einem Intensitätsmodulierten cw 405 nm Laser konnte gezeigt werden, dass es unter der Annahme eines sequentiellen 2PPE-Prozesses bei einer Anregung von 266 nm der Zwischenzustand gesättigt ist. Dieses Experiment liefert zwar keinen eindeutigen Beweis, dass ein alternativer 1PPE-Prozess ausgeschlossen werden kann, aber die Idee des Experiments kann eventuell für ähnliche Systeme übertragen werden, um die Lebensdauern von langlebigen Zwischenzuständen zu bestimmen. Gerade langlebige Zwischenzustände, wie der beobachtete dunkle Zustand (Kapitel 6.3), können leicht gesättigt werden, da sie in der Abregung als „Flaschenhals“ fungieren [141].

Für einen Zwei-Photonenprozess über einen realen Zwischenzustand muss das zweite Photon innerhalb der Lebensdauer des Zwischenzustandes das angeregte Elektron über die lokale Vakuum-Energie wieder anregen. Gelingt dieses nicht zerfällt es zurück in den Grundzustand. Über eine einfache geometrische Abschätzung der Photonenrate, die auf die Moleküle treffen, kann weder die 2PPE bei 405 nm noch die sequentielle 2PPE bei 266 nm mit Lebensdauern im ns- bzw. μ s-Bereich erklärt werden (siehe Anhang A.8). Dieses liegt möglicherweise auch an der Abschätzung, welche die Geometrie der Aggregate, die Poisson-Photonenstatistik und eine eventuelle stimulierte Emission nicht berücksichtigt.

Neben der Art der Anregungsquellen spielt auch die Morphologie der CuTUP-Aggregate eine wichtige Rolle bei der Anregung, wie es im nachfolgenden Kapitel untersucht wird.

6.5 *Korrelation: Topographie versus Elektronenausbeute und Photonenausbeute*

In diesem Kapitel soll der Einfluss der Morphologie von nanoskopischen CuTUP-Ästen auf die Elektronenausbeute bei der Photoemission und der Photonenausbeute im Fluoreszenzmikroskop untersucht werden. Als Substrat diente bei den Untersuchungen oxidiertes Silizium oder HOPG, die beide qualitativ das gleiche Verhalten zeigen. Zur Korrelation zwischen der Topographie, der Elektronenausbeute und der Photonenausbeute werden AFM-, PEEM- und Fluoreszenzmikroskopie-Aufnahmen an der selben Probenstelle verglichen (siehe Abb. 6.23 a-c). Die CuTUP-Äste besitzen in den Aufnahmen eine Höhe von bis zu ≈ 200 nm. Mit dem Fluoreszenzmikroskop wurde die Phosphoreszenz der Aggregate gemessen, die durch einen Filterwürfel im Bereich zwischen 390 nm und 700 nm angeregt und zwischen 750 nm und 2200 nm detektiert werden. Auf den ersten Blick zeigen nur höhere Äste eine detektierbare Photonenausbeute, wobei das Signal mit steigender Höhe zunimmt. Die PEEM-Aufnahme zeigt hingegen auch bei niedrigen Strukturen eine ausreichende Elektronenausbeute. Jedoch sind die höchsten Strukturen nicht die intensivsten. Zur genaueren Korrelation der PEEM- und AFM-Aufnahmen werden beide Bilder übereinander gelegt. Die Verzerrung der PEEM-Bilder durch die Elektronenlinsen bzw. der AFM-Aufnahmen durch den Drift, werden durch eine Entzerrung der Bilder kompensiert. Dafür entwickelte L. Rathje (AG Speller) während seiner Staatsexamensarbeit [142] ein Korrelationsprogramm, welches auf einer linearen Entzerrung über eine Transformationsmatrix basiert. Das resultierende Korrelationsbild aus den AFM- und PEEM-Aufnahmen ist in Abb. 6.23 d) dargestellt. Die beiden korrelierten Größen sind die Elektronenausbeute und die Höhe der Aggregate, die im Folgenden als Intensität in den PEEM- bzw. AFM-Aufnahme definiert werden. Ist die Intensität in der PEEM-Aufnahme größer, als die relative Höhe in den AFM-Aufnahmen wird dieser Bereich grün dargestellt. Andersherum, wenn die AFM-Aufnahme heller ist erscheint der Bereich rot. Ähnliche Intensitäten werden durch Gelbtöne dargestellt. Das Korrelationsbild weist vorwiegend einen rot-grün Kontrast auf, welche charakteristisch für eine Anti-Korrelation zwischen der Elektronenausbeute und der Höhe der Aggregate ist. Dieses ist zunächst sehr überraschend, da hier nicht ein größeres bestrahltes Volumen in den Aggregaten zu einer größeren Elektronenausbeute führt. Diese Diskrepanz wird später weitergehend analysiert.

Neben den Kontrastunterschieden zeigen die Mikroskopie-Aufnahmen einen deutlichen Unterschied in der Auflösung.

Zum Vergleich werden Linienprofile an der Kante des selben CuTUP-Astes auf HOPG aufgenommen (siehe Ausschnitt in Abb. 6.24 a-c). Für die Auflösung der unterschiedlichen Methoden wird als einheitliches Kriterium die Distanz zwischen 25 % und 75 % des Signals verwendet (Abb. 6.24 d). Daraus resultiert eine Kan-

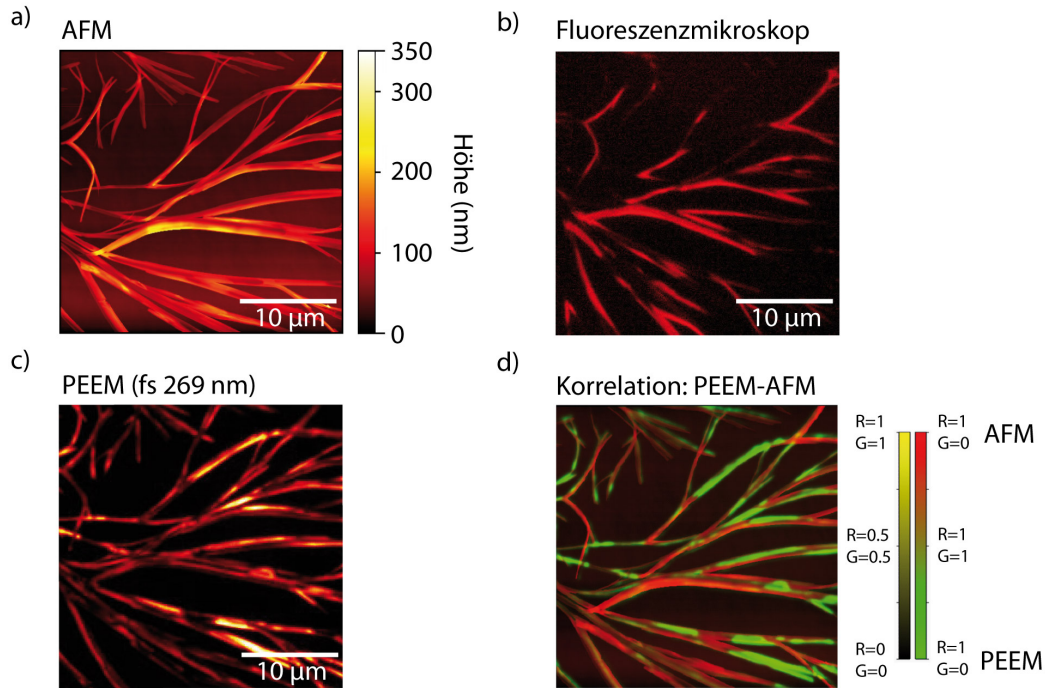


Abbildung 6.23: Korrelation von unterschiedlichen Mikroskopie-Methoden an CuTUP-Aggregate auf natürlich oxidierten Silizium. Die selbe Probenstelle wurde mit dem a) AFM, b) dem Fluoreszenzmikroskop und c) dem PEEM (Anregung bei fs 269 nm) untersucht. In d) ist eine Korrelationsaufnahme zwischen der Elektronenausbeute aus der PEEM-Aufnahme und der Höhe aus der AFM-Aufnahme dargestellt. Beide Größen werden hier zum besseren Verständnis als Intensität der PEEM- bzw. AFM-Aufnahme definiert. In den roten Bereichen ist die Intensität der AFM-Aufnahmen höher als die des PEEM's und in den grünen Bereichen ist das Verhältnis genau entgegengesetzt. Ähnliche Intensitäten werden gelb dargestellt. Der überwiegende rot-grün Kontrast zeigt eine Anti-Korrelation zwischen der Höhe und der Elektronenausbeute.

tenauflösung von $\Delta_{AFM} = 34 \text{ nm}$, $\Delta_{PEEM} = 92 \text{ nm}$ und $\Delta_{Fluoreszenz} = 258 \text{ nm}$. Beim PEEM ist die Auflösung durch die HOPG-Oberfläche beschränkt, die keine höheren Extraktorspannungen als 3 kV erlaubt. Auf Silizium liegt die Auflösung im PEEM bei unter 70 nm (hier nicht gezeigt), da dort Extraktorspannungen bis 12 kV verwendet werden können. Neben der höheren Auflösung des PEEM's verglichen mit dem Fluoreszenzmikroskop, liegt ein weiterer Vorteil in der verstärkten Sensitivität bei dünnen Strukturen. Ein Beispiel hierfür ist der mit einem Pfeil markierte Ast im Ausschnitt in Abb. 6.24 a), der eine Höhe von ca. 10 nm besitzt und im PEEM klar sichtbar ist, jedoch kaum im Fluoreszenzmikroskop.

Durch die Überlagerung der AFM- und Fluoreszenz-Aufnahmen kann eine Korrelation zwischen der Höhe und der Photonenausbeute gewonnen werden. So entsteht zunächst ein Streudiagramm (nicht gezeigt), das anschließend in äquidistante Hö-

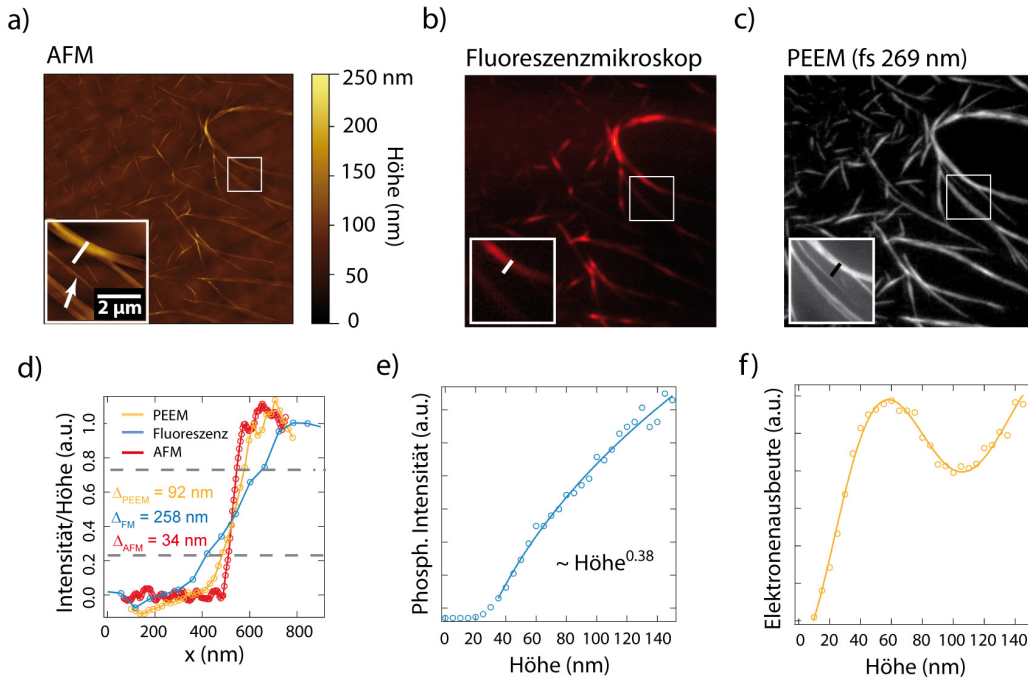


Abbildung 6.24: Korrelation von unterschiedlichen Mikroskopie-Methoden an CuTUP-Aggregaten auf HOPG. Es werden a) AFM , b) Fluoreszenzmikroskop und c) PEEM miteinander verglichen. In d) wird die Kantenauflösung der verschiedenen Methoden an einem Ast bestimmt. c) Die Korrelation zwischen der Höhe und der Intensität der Phosphoreszenz ist positiv und kann durch einen exponentiellen Anstieg angenähert werden. d) Die Elektronenausbeute steigt zunächst mit zunehmender Höhe an und weist dann eine Oszillation auf. Damit existieren sowohl korrelative als auch anti-korrelative Höhenbereiche.

henbereiche eingeteilt wird und in diesen jeweils die mittlere Photonenausbeute bestimmt wird. Das Resultat ist in Abb. 6.24 e) dargestellt und zeigt einen monotonen Anstieg, der sich mit der in Abb. 6.23 beobachteten Korrelation deckt. Erst ab einer Höhe von ca. 30 nm ist Fluoreszenz messbar. Der Anstieg kann über eine Potenzfunktion mit einem Exponenten von 0.38 gefittet werden, wobei die Ausbeute mit dem angeregten Volumen steigt. Die Abweichung von dem zu erwarteten linearen Anstieg kann z.B. in der Absorption der Soret-Bande in den Ästen begründet sein, die das Licht im Aggregat stark abschwächen können.

Die Korrelation zwischen der Höhe der Aggregate und der Elektronenausbeute im PEEM ist analog zur vorherigen beschriebenen Analyse zwischen dem AFM und dem Fluoreszenzmikroskop ausgewertet worden. Zwischen 10 nm und 60 nm ist zunächst ein Anstieg, der dann in eine Oszillation übergeht. So entstehen Höhenbereiche in denen Korrelation oder Anti-Korrelation herrscht. Der in Abb. 6.23 d) gewonnene Eindruck der fast reinen Anti-Korrelation ist durch den Höhenbereich der Äste begründet, der dort vorwiegend im Bereich zwischen 60 nm und

120 nm liegt. Das Verhalten zwischen der Ausbeute und der Höhe kann über eine Verteilungsfunktion eines exponentiellen Zerfalls, die mit einer Sinus-Kurve überlagert ist, angenähert werden. Der exponentielle Zerfall ist durch die mittlere freie Weglänge (mfW) der Photoelektronen begründet. Bei Pentacen liegt die mfW bei UPS-Aufnahmen zwischen 9 nm und 27 nm [143]. Da die bei 269 nm angeregten Elektronen nur eine maximale Energie von ca. 1 eV besitzen, sollten diese, entsprechend der universellen Kurve für die inelastische mfW der Elektronen noch deutlich höhere mfW aufweisen. Die beobachtete Sättigung der Elektronenausbeute bei ca. 60 nm deutet auf eine mfW in diesem Bereich hin.

6.5.1 Zusammenfassung und Diskussion - Korrelation

In diesem Kapitel sind Korrelationen zwischen verschiedenen Mikroskopie-Methoden (PEEM, Fluoreszenzmikroskopie, AFM) an der selben Probenstelle vorgestellt worden. Die Intensität im Fluoreszenzmikroskop steigt dabei mit einem zunehmenden durchstrahlten Volumen der Aggregat-Äste.

Die Elektronenausbeute im PEEM steigt hingegen zunächst an und geht dann in eine Oszillation über. Die Sättigung bei ca. 60 nm wird durch die mfW in diesem Bereich bestimmt. Die Oszillation kann in der Absorption der Photonen begründet sein, die ein Teilschritt beim Photoemissionsprozess darstellt. Solche Oszillationen sind bei der Photoemission durch: i) stehende Wellen [144, 145] oder ii) der LLOYD-Spiegel Geometrie beobachtet worden [146, 147]. Stehende Wellen werden häufig durch Röntgenstrahlung in Kombination mit einer Mehrfachsicht, die als Spiegel wirkt und deren Schichtabstand durch die Bragg-Relation gegeben ist, realisiert. Es entsteht eine stehende Welle in Richtung der Oberflächennormalen [144]. Dieses Szenario kann wegen der fehlenden Mehrfachsicht ausgeschlossen werden, die zudem eine Periodizität von über hundert Nanometern besitzen müsste. Bei der LLOYD-Spiegel Geometrie interferiert der direkte Strahl mit einem Strahl, der auf der Oberfläche reflektiert wird und anschließend z.B. auf eine Nanostruktur trifft. Durch den Gangunterschied der beiden Strahlen können Interferenz-Minima und -Maxima entstehen. Diese Methode erlaubt unter anderem die Bestimmung von 3D-Profilen von Nanostrukturen im PEEM [146, 147]. Diese kann jedoch nicht an Strukturen mit einem rechteckigen Profil angewendet werden, sondern eher für langsam ansteigende Flanken wie bei Halbkugeln [146]. Eine weitere Möglichkeit ergibt sich aus der Interferenz eines mehrfach reflektierten Strahls A im Ast und eines einfallenden Strahls B. In Abb. 6.25 d) ist ein solcher Strahlenverlauf skizziert und setzt eine mehrfache Reflexion innerhalb eines Astes voraus. Der Gangunterschied dieser beiden Strahlen kann unter Berücksichtigung der Brechung und der reduzierten Ausbreitungsgeschwindigkeit in den Ästen hergeleitet werden. Es gilt für die

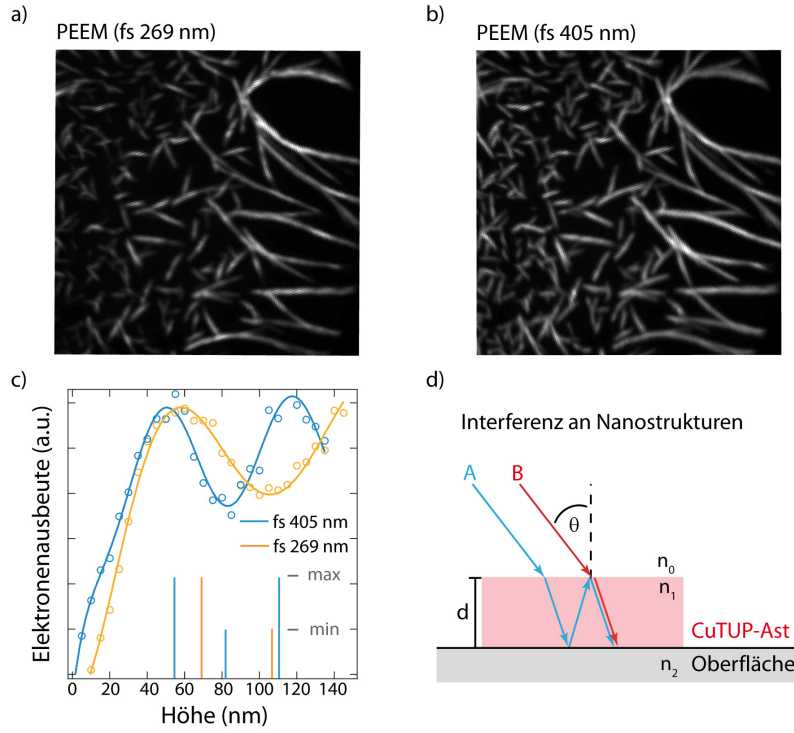


Abbildung 6.25: Vergleich zweier PEEM-Aufnahmen von CuTUP auf HOPG bei den Anregungswellenlängen a) 269 nm und b) 405 nm. In c) ist die Korrelation zwischen der Höhe und der Elektronenausbeute dargestellt. d) Die Oszillation kann durch die Interferenz an Nanostrukturen erklärt werden.

Schichtdicke d bei der Minima und Maxima auftreten analog zur Interferenz an dünnen Schichten (für weitere Details siehe Anhang A.9):

$$d_{Maxima} = k \frac{\lambda}{2} \frac{1}{\sqrt{n_1^2 - \sin^2(\Theta)}} \quad (6.6)$$

$$d_{Minima} = \left(k + \frac{1}{2}\right) \frac{\lambda}{2} \frac{1}{\sqrt{n_1^2 - \sin^2(\Theta)}} , \quad k = 1, 2, \dots , \quad (6.7)$$

mit dem Einfallswinkel Θ und dem Brechungsindex n_1 der Aggregate.

Die Wellenlängenabhängigkeit der Interferenzerscheinung ist in Abb. 6.25 c) bei einer Anregung mit jeweils 269 nm und 405 nm gezeigt. Zur quantitativen Abschätzung der Lage der Maxima wird der Brechungsindex von CuTPP, welches ein vergleichbares Porphyrin darstellt, verwendet. Bei einer Wellenlänge von 269 nm beträgt dieser $n_1 = 2.1$ und bei 405 nm ist $n_1 = 3.8$ [148]. Für die Anregung mit 269 nm ergeben sich damit Maxima bei Schichtdicken von $d_{Maxima} = 71$ nm; 142 nm und Minima bei $d_{Minima} = 106$ nm; 178 nm. Bei einer Anregungswellenlänge von 405 nm folgen Maxima bei $d_{Maxima} = 55$ nm; 110 nm und Minima bei $d_{Minima} = 182$ nm; 137 nm. Die theoretische Lage der Maxima und Minima sind in Abb. 6.25c)

durch jeweils lange und kurze Striche markiert. Die gemessene Oszillation stimmt gut mit den theoretischen Werten überein.

Die beschriebene Interferenz kann auch bei einem einfallenden Strahl, der quer zu den Nanoästen verläuft, auftreten, da die Äste eine typische Breite von 200 – 800 nm haben. Die Entfernung zwischen den Auftreffpunkten der Strahlen A und B auf den Nanoästen (siehe Abb. 6.25 d) beträgt bei einer Dicke von $d = 100$ nm und einer Anregungswellenlänge von 400 nm, etwa 50 nm. Bei einer Anregung mit 269 nm erhöht sich diese Entfernung, aufgrund des geringeren Brechungsindizes, auf knapp unter 100 nm. Die Interferenzerscheinung ist demnach weitestgehend unabhängig von der Strahlausrichtung in Bezug auf die Orientierung der Nanoäste.

Bei den Fluoreszenzmessungen wurde eine solche Oszillation nicht beobachtet, da über den Filterwürfel relativ breitbandig angeregt wurde. Die Intensitätsunterschiede zwischen der 269 nm und der 405 nm Anregung sind im PEEM durch die wellenlängenabhängige Verschiebung der Interferenz-Maxima erklärbar.

Mögliche laterale Abhängigkeiten konnten in der Elektronenausbeute mit dem PEEM nicht entdeckt werden. In Anhang A.10 sind dazu zusätzliche Analysen ergänzt. Im Prinzip ist es aber vorstellbar, dass sich aufgrund der strukturierten Oberfläche lokale „hot spots“ oder „quenching spots“ bilden. Solche lokalen Variationen könnten z.B. durch „whispering-gallery modes“ verursacht werden, die sich bei konkaven Oberflächen bilden und zu oszillierenden Intensitäten entlang dieser führen. Ein Problem stellt im PEEM die begrenzte Auflösung dar, wodurch laterale Effekte unterhalb von ca. 70 nm schwer zu extrahieren sind. Zudem weisen die Porphyrine eine sehr komplexe Oberfläche auf (siehe Abb. 6.14), die im Prinzip zu vielen verschiedenen lateralen Effekten führen können, die sich eventuell auch überlagern, wodurch eine direkte Zuordnung zu einem Effekt weiter erschwert wird. Weiterhin ist es möglich, dass die lateralen Effekte nur schwach ausgeprägt sind und dementsprechend schwierig zu extrahieren sind.

Die Kernfrage dieser Arbeit befasst sich mit den physikalischen Prozessen bei der orts aufgelösten Anregung mit Licht von einzelnen Nanopartikeln, plasmonischen Strukturen und molekularen Nanostrukturen. Hierbei zeigt sich die zentrale Bedeutung der Morphologie im Wechselspiel mit der elektronischen bzw. plasmonischen Anregung. Zur Ergründung dieser Abhängigkeit kamen viele Methoden zum Einsatz, wie Beugungsexperimenten am FLASH und PEEM. Dabei lag ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit in dem Aufbau dieser beiden Experimente. Das neu beschaffte PEEM wurde dafür mit einer Anlage zur *in situ* Deposition von Nanopartikeln und mit einem neuen fs-Laser System ausgestattet. Im Folgenden werden noch einmal alle wichtigen Resultate dieser Arbeit zusammengefasst und ein abschließender Ausblick gegeben. Für eine tiefergehende Diskussion und Zusammenfassung sei auf die Abschnitte am Ende der einzelnen Kapitel verwiesen (Kapitel 4.6, 5.4, 6.1.3, 6.2.4, 6.3.3, 6.4.3, 6.5.1).

Die Plasmonenresonanz von Silber-Nanopartikeln ist maßgeblich durch ihre Form gegeben. Im Rahmen dieser Arbeit wurde in Kollaboration mit den Gruppen von Prof. Möller (TU Berlin) und Prof. Fennel (Universität Rostock) erstmals die Form einzelner freier metallischer Nanopartikel durch Beugungsexperimente am FLASH bestimmt. Zur Erzeugung der Nanopartikel wurde eine kommerzielle Magnetron-Clusterquelle verwendet. Zwar sind aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen die Formen von Silber-Nanopartikeln bekannt, aber diese stehen immer unter dem Einfluss des Substrats. Freie Nanopartikel wurden bis dato nur am Ensemble gemessen. Beim Experiment sind die Nanopartikel wegen der kurzen Pulsdauer des FEL's quasi im Raum fixiert und es wird ein Beugungsbild, analog zu einer Hochgeschwindigkeitskamera, aufgenommen. Durch die Weitwinkelstreuung im Experiment enthalten die Beugungsbilder die volle 3D-Information und aufgrund des großen Streuwinkels entsteht eine Art tomographisches Bild der Nanopartikel. Die Streubilder besitzen Informationen über die Form, die Größe und die Ausrichtung der Nanopartikel. Zur Bestimmung der Formen aus den Beugungsbildern wird die sehr effiziente Multi-Ebenen Fourier-Transformationsmethode (MSFT) verwendet und mit FDTD-Rechnungen verglichen. In den Experimenten wurden abgeschnittene Oktaeder, Dekaaeder, Ikosaeder und flache abgeschnittene Zwillings-Tetraeder in einem Größenbereich von 100 – 200 nm nachgewiesen. Für diese Größen ist jedoch schon der Übergang zum Festkörper, der einen fcc-Struktur besitzt, zu erwarten. Damit sollten hauptsächlich abgeschnittene Oktaeder auftreten, wodurch das Erscheinen von Ikosaedern nicht durch die Theorie vorhergesagt wird [17]. Die Formen resultieren aus dem Zusammenspiel zwischen einem angestrebten thermodynamischen

Gleichgewicht und der Reduzierung der Oberflächenenergie. Dieses widerstrebt unter anderem der Beobachtung der flachen abgeschnittenen Zwillings-Tetraeder, die ein Aspektverhältnis zwischen Durchmesser und Höhe von 4 : 1 aufweisen. Dieses deutet darauf hin, dass die beobachteten Formen nicht im thermodynamischen Gleichgewicht sind, sondern noch aus der Entstehungsphase in der Aggregationsröhre überlebt haben. Es ist davon auszugehen, dass sich diese bei der Deposition weiter transformieren.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Beobachtung von Spekulären Reflexen in den Streubildern. Die Facetten wirken als eine Art Spiegel, wodurch die VUV-Strahlung entsprechend dem Reflexionsgesetz abgelenkt wird. Daraus kann direkt die Orientierung der Facette bestimmt werden.

Es ist davon auszugehen, dass sich die beobachteten Formen der freien Nanopartikel bei der Deposition ändern können. Absorptionsmessungen an deponierten Silber-Nanopartikeln auf Glas weisen eine doppelte Plasmonen-Bande auf. Eine genaue Ursache dafür ist noch nicht geklärt, aber sowohl verschiedenen Formen, wie sie in den Beugungsexperimenten zu sehen sind, als auch Kopplungen untereinander können dafür verantwortlich sein. Lokal kann die resonante Anregung durch die Photoelektronenausbeute im PEEM nachgewiesen werden. Hierzu wurden deponierten Silber-Nanopartikeln auf natürlich oxidierten Silizium mit zwei unterschiedlichen Anregungswellenlängen, nahe der Resonanzbedingung bestrahlt. Je besser die Anregungswellenlänge mit der Resonanzbedingung übereinstimmt, desto höher ist die Ausbeute. Nicht nur Nanopartikel bewirken eine plasmonisch verstärkte Elektronenausbeute, sondern auch Oberflächenplasmonen auf Silberoberflächen. Letztere sind bereits intensiv mit dem PEEM untersucht worden und galten vorrangig als Testsystem für das in dieser Arbeit aufgebaute PEEM-System.

Der letzte große Schwerpunkt beschäftigt sich mit den energetischen Eigenschaften von aggregierten Kupfer 5,10,15,20-tetraundecylporphyrin (CuTUP) Nanostrukturen auf Graphit und natürlich oxidierten Silizium. In dieser Arbeit konnte geklärt werden, wodurch der Kontrast der Elektronenausbeute in den Nanoästen der Aggregate bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen entsteht. Die Ursache setzt sich als Kombination aus den angeregten Zuständen, der Morphologie, der inneren Struktur und der optischen Geometrie bei der Anregung zusammen. PEEM-Messungen legen nahe, dass das IP der Aggregate bei 5.2 eV liegt. Durch Absorptionsmessungen und Anregungs-Emissions Messungen wurde ein Energieschema für das Monomer und die aggregierten Nanostrukturen erstellt. Im Wesentlichen resultieren aus diesen Messungen zwei Dinge. Erstens zeigen die Aggregate eine sehr starke Phosphoreszenz, die sowohl über die Q-Bänder als auch über das Soret-Band sehr effizient angeregt werden. Zweitens verschiebt sich die Lage des Soret-Bandes von 419 nm (Monomer) zu 405 nm (Aggregat). Die Absorptionsmessungen zeigen jedoch nicht nur eine Verschiebung, sondern auch zusätzliche Seitenbanden. Solche Messungen sind stets Mittelungen und können eine starke lokale Abhängigkeit aufweisen. Um

dieses zu ergründen wurden PEEM-Aufnahmen in Kombination mit einem durchstimmbaren fs-Laser an den Nanoästen durchgeführt. Es zeigt sich eine zu erwartende Davydov-Aufspaltung der Nanoäste mit den Komponenten ${}^2S_2^{D1} = 387 \text{ nm}$ und ${}^2S_2^{D2} = 408 \text{ nm}$. Durch die gemessene Polarisationsabhängigkeit der Davydov-Aufspaltung können Rückschlüsse auf die innere Struktur gemacht werden. Hier ist eine $\pi - \pi$ -Stapelung der Moleküle sehr wahrscheinlich, die entweder ein Fischgrätenmuster oder eine planare versetzte Anordnung besitzen. Die exakte innere Struktur konnte mit den vorhandenen Methoden nicht endgültig geklärt werden. Hierzu könnten eventuell weitergehende XRD-Messungen Aufschluss geben.

Die beobachtete starke Phosphoreszenz resultiert aus dem Trip-Dublett und Trip-Quartett Zuständen. Über die zeitaufgelöste optische Emissionsspektroskopie wurden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Lochbrunner (Universität Rostock) die Lebensdauern dieser Zustände für das Monomer und das Aggregat bestimmt. Das Monomer hat eine Lebensdauer von 6.9 ns und zerfällt über den Trip-Dublett Zustand. Das Aggregat zeigt hingegen zwei optische Zeitkonstanten von 43 ns und 268 ns , welche aus den Trip-Dublett und Trip-Quartett Zuständen stammen, wobei der Trip-Dublett durch den Trip-Quartett thermisch zurück populierte werden kann. Um diese über die gesamte Oberfläche gemittelten Daten auch lokal zu verstehen wurden vergleichende zeitaufgelöste PEEM-Experimente durchgeführt. Eine Herausforderung lag in der langen Lebensdauer, die nicht so einfach über eine Verzögerungsstrecke in einem Pump-Probe Aufbau realisiert werden kann. Hierzu wurde die Möglichkeit einer variablen Repetitionsrate des Lasers ausgenutzt, um die Verzögerung zu erzielen. Die Tatsache, dass das System nicht vollständig entvölkert sein muss bevor der nächste Puls kommt, führt zu einer Gleichgewichtspopulation, für die ein Modell erstellt wurde. Als Resultat konnten zu den optisch bestimmten Lebensdauern eine deutlich längere Lebensdauer von $20 \mu\text{s}$ bestimmt werden. Die Herkunft dieses dunklen Zustandes könnte durch einen polaronartigen Zustand oder intermolekularen Ladungstransfer-Zustand begründet sein.

Interessanterweise könnte selbst mit einer cw-Anregung bei 400 nm ein 2PPE-Prozess angeregt und mit dem PEEM gemessen werden. Normalerweise brauchen solche Prozesse deutlich höhere Leistungsdichten und können deswegen meist nur mit gepulsten Lasern beobachtet werden. In der Literatur konnten vergleichbare Experimente nicht gefunden werden. Es muss also eine sehr effizienter Anregungsprozess dahinter stecken, der durch die Aggregate verstärkt wird. Hierzu kommt neben der deutlich verstärkten Absorption in den Aggregaten auch eine mögliche stimulierte Emission in den Aggregaten in Frage. Bei der Anregung mit cw 266 nm ist die Elektronenausbeute linear von der Laserleistung abhängig. Da die Anregung vermutlich unterhalb des IP's liegt, kann es sich hierbei um einen sequentiellen 2PPE-Prozess handeln, bei dem sich ein Teilprozess in Sättigung befindet. Ein möglicher sehr langlebiger Zustand im Millisekunden- bis Sekunden-Bereich kann durch die vorhandenen Messungen nicht ausgeschlossen werden.

Korrelationsmessungen an der selben Probenstelle zwischen dem AFM und dem PEEM zeigen sowohl Größenbereiche, in denen Korrelation herrscht, als auch welche in denen eine Anti-Korrelation ausgeprägt ist. Dieses Verhalten konnte auf eine schichtdickenabhängige Absorption der Aggregate zurückgeführt werden. Laterale Anregungseffekte sind bis dato noch nicht eindeutig nachgewiesen worden.

Für zukünftige Experimente sind auf der Basis der Beugungsexperimente an den Nanopartikeln, z.B. Untersuchungen zum Schmelzverhalten oder von Formumwandlungen durch Pump-Probe Experimente denkbar. Zudem eröffnet die Entdeckung spekulärer Reflexe eine direkte Messung von der Form der Nanopartikel und damit die Bestimmung von unregelmäßigen Formen. So könnten sich zum einen auch komplizierte Formen bei Umwandlungsprozessen bestimmen lassen und zum anderen können neue Formen entdeckt werden, die nicht in der erstellten Vergleichsdatenbank vorhanden sind. Auch eine weitergehende Untersuchung der Form in Abhängigkeit von den Aggregationsbedingungen könnte Aufschluss über die Wachstumsprozesse geben.

Weitergehende Untersuchungen zu Kopplungen zwischen den Silber-Nanopartikeln bzw. plasmonischen Strukturen und den CuTUP-Aggregaten zeigen bereits eine verstärkte Anregung im Fluoreszenzmikroskop (gemessen von R. Bahrami). Die Plasmonenresonanz und die Soret-Bande liegen dicht beieinander und deren lokale Variation bietet zahlreiche Analyse-Möglichkeiten mit dem PEEM. Denkbar sind auch Pump-Probe Experimente mit dem PEEM zum orts aufgelösten Migrationsverhalten von Exzitonen in den Aggregaten, die lokal durch Nanopartikel angeregt werden könnten. Interessant sind neben der Dynamik dabei auch eventuell auftretende Anisotropien in der Ausbreitung.

A.1 *Erzeugung von Nanopartikeln*

Bei der Präparation von Nanopartikeln kommen in dieser Arbeit zwei Clusterquellen zum Einsatz: Die ACIS (*Arc Cluster Ion Source*) und eine Magnetron-Sputterquelle. Beide Quellen werden nachfolgend vorgestellt. Eine weiterführende Beschreibung der Magnetron-Sputterquelle ist unter [149] [HH5] und der ACIS unter [150–154] zu finden.

Magnetron-Sputterquelle

Die Magnetron-Sputterquelle beschreibt eine Anlage zur Erzeugung von größenselektierten Nanopartikeln und wurde im Rahmen eines früheren Projektes aufgebaut [149] [HH5]. Ein Schematischer Aufbau der UHV-Anlage mit der Sputterquelle ist unter Abb. A.1 dargestellt. Der Fokus lag dabei auf einem hohen Partikelfluss und einer kompakten Bauweise für den flexiblen Einsatz am FLASH (Freie-Elektronen-Laser Hamburg). Das Herzstück ist eine kommerzielle DC-Magnetron-Sputterquelle (Oxford, NC 200U). Als Targetmaterial wird Silber mit einer Reinheit von 99.99 % verwendet. Argon dient als Sputtergas und wird durch ein angelegtes elektrisches Feld auf das Target beschleunigt. Dabei treten einzelne Atome oder Agglomerate aus der Targetoberfläche heraus. Der hinter dem Target befindliche Permanentmagnet zwingt die Elektronen auf eine Kreisbahn und erzeugt so vermehrt ionisiertes Sputtergas, was wiederum zu einer erhöhten Sputterausbeute führt. Es bildet sich ein toroidaler Plasmaring durch das angelegte Magnetfeld. Die Nanopartikel werden anschließend im Aggregationsrohr erzeugt, indem das atomare Metallgas durch das Aggregationsgas herunter gekühlt wird. Dabei wird die kinetische Energie reduziert und es wachsen durch Kollision Nanopartikel. Das Aggregationsgas z.B. Helium oder Xenon, wird zudem, durch die mit flüssigem Stickstoff gekühlten Aggregationsrohrwände, abgekühlt. Hierbei entstehen Nanopartikel bis zu 200 nm im Durchmesser. Gerade Xenon kann, durch seine größere Masse, im Vergleich zu Helium, das Metallgas noch stärker kühlen und damit noch größere Nanopartikel wachsen lassen. Da am FLASH erst Nanopartikel mit einem Radius von über 50 nm aufgelöst werden können, kam hier Xenon zum Einsatz.

Ein großer Anteil der Nanopartikel ist einfach geladen und kann mit elektrostatischen Linsen fokussiert werden. Bei Depositionsexperimenten werden die Nanopartikel über einen selbstgebauten elektrostatischen Quadrupol massenselektiert [149] [HH5]. Dieser hat einen Transmissionsbereich zwischen 2 nm und 20 nm, bei der

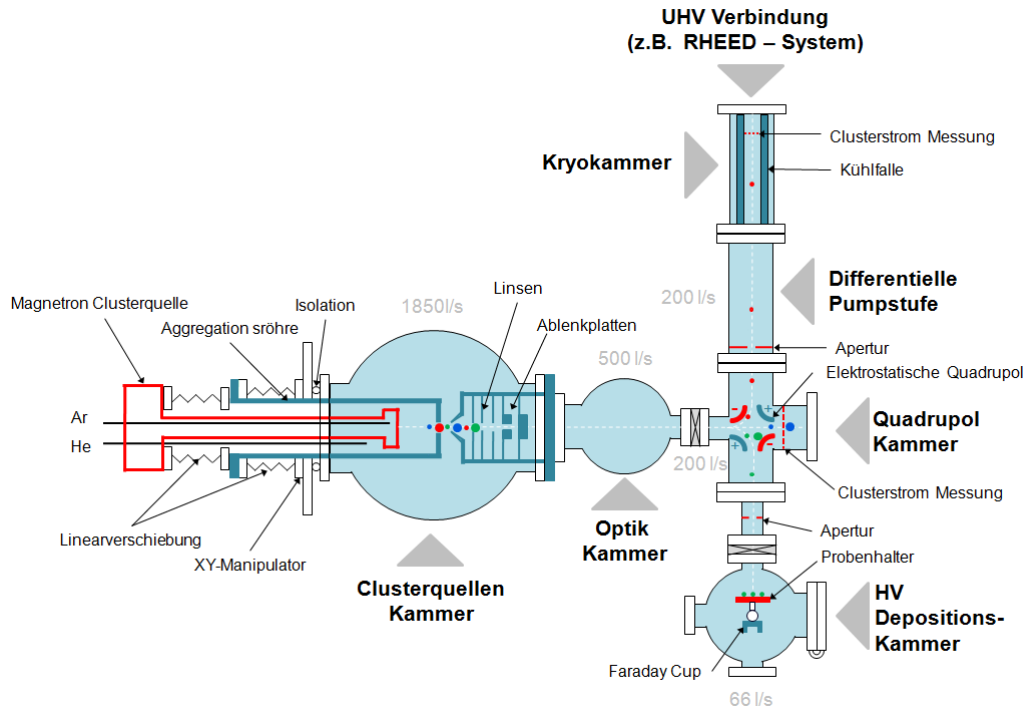


Abbildung A.1: Schematischer Aufbau der UHV-Anlage mit der Magnetron-Sputterquelle.
Nach [149] [HH5].

verwendeten Magnetronquelle. Der Quadrupol lenkt die geladenen Partikel je nach Ladung und kinetischer Energie um. Die durch das Trägergas beschleunigten Nanopartikel besitzen dabei eine annähernd gleiche Geschwindigkeit von ca. 200 m/s – 250 m/s, weswegen die Energieseparation in erster Näherung mit einer Massen- bzw. Größenselektion übereinstimmt. Eine typische Größenverteilung nach Massenseparation ist in Abb.3.3 zu finden. Die Auflösung des Quadrupols liegt bei $\Delta h / \langle h \rangle = 0.16 \dots 0.22$, wobei Δh die FWHM und $\langle h \rangle$ der Mittelwert der Verteilung ist.

Die kinetische Energie der Nanopartikel liegt unterhalb von 10 meV/Atom im *soft landing* Bereich [149, 155]. Damit kommt es zu einer schonenden Auflandung ohne Fragmentierung. Auch grobe Verunreinigungen der Nanopartikel wurden über EDX Messungen ausgeschlossen [149].

Mehrere differentielle Druckstufen sorgen für einen Enddruck von 10^{-8} mbar in der Depositionskammer. Die Proben sind hier über eine UHV-Schnellverschluss-Tür zugänglich.

Für Langzeitexperimente, wie am FLASH, wurde ein spezieller Skimmerreiniger entworfen. Durch die hohe Clusterdichte wächst mit der Zeit am ersten Skimmer eine „Nase“, die nach einigen zehn Minuten den Clusterstrahl blockiert. Der Skimmerreiniger ist auf einem Wobbelstick montiert und besitzt am Ende einen Draht, mit dem die „Nase“ abgeschlagen wird und anschließend in einen Behälter landet.

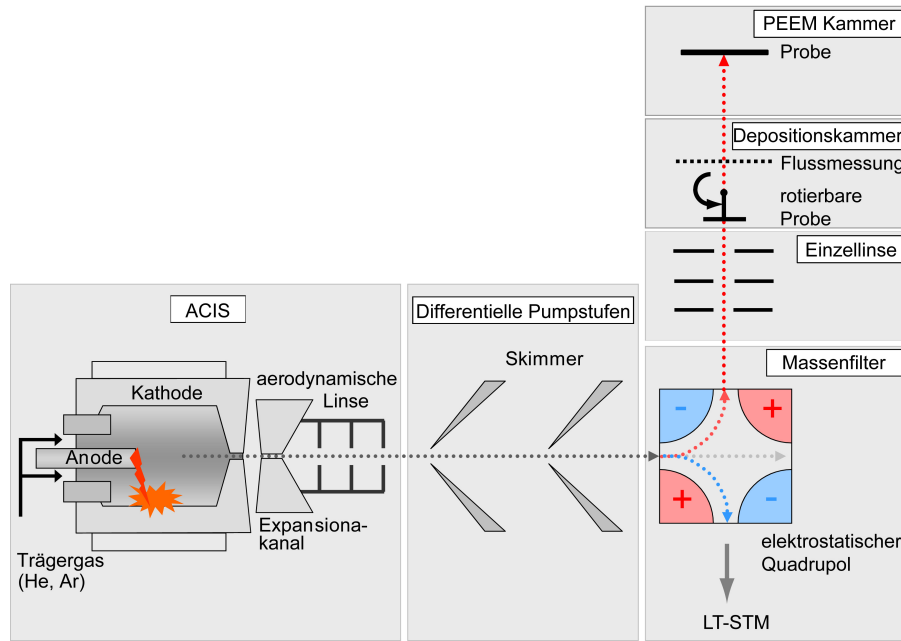


Abbildung A.2: Schematische Darstellung der Nanopartikel-Quelle ACIS. Sie ermöglicht eine *in situ* Deposition unter UHV-Bedingungen ins PEEM oder LT-STM. Eine Depositionskammer dient zu *ex situ* Untersuchungen. Abgewandelt nach [153].

Clusterquelle ACIS

Die *Arc Cluster Ion Source* (ACIS) ist direkt mit dem PEEM und dem LT-STM (Tiefemperatur-Rastertunnelmikroskop) verbunden, wodurch *in situ* Depositionen auf sauberen Oberflächen unter UHV (Ultra-Hoch Vakuum) Bedingungen möglich sind. Im Rahmen dieser Arbeit war es jedoch nicht nötig, auf ultra-sauberen Oberflächen zu deponieren. Die präparierten Proben werden hier über eine Depositionskammer mit einer UHV Schnellverschluss-Tür herausgeholt. Der schematische Aufbau ist unter Abb. A.2 zu sehen. In einer zylindrischen Kathode aus Silber (Reinheit 99.99 %) wird durch eine anliegende Spannung zwischen Anode und Kathode eine Bogenentladung gezündet. Diese wird bei einer Spannung von ca. 25 V und einem Strom von ca. 20 A aufrecht erhalten. Die hohen Temperaturen am Brennfleck führen zu einem Aufschmelzen des Kathodenmaterials und es entsteht ein Metalldampf aus Silber. Für eine gleichmäßige Abtragung des Kathodenmaterials wird ein oszillierendes Magnetfeld angelegt, dass den Brennfleck führt. Die Cluster-Aggregation findet in einer Edelgasatmosphäre von Argon und Helium statt. Dabei hat das Gasverhältnis und der Gesamtdruck in der Kathode einen entscheidenden Einfluss auf die Aggregation und damit auf die Größenverteilung der Nanopartikel. Auch der Öffnungsdurchmesser und die Länge der Expansionsdüse kann variiert werden und ist entscheidend für die Größenverteilung. Ein längerer Expansionskanal führt so zu einer verlängerten Aufenthaltszeit der Partikel in dieser und damit zum Wachstum größerer Partikel [151]. Der entscheidende Nachteil dieser Quelle ist das schnelle

Verstopfen der Expansionsdüse bzw. des ersten Skimmers durch Metallablagerungen. Oft bleiben nur einige Minuten für die Deposition. Um diese kurze Zeit effektiv zu nutzen, muss der Partikelfluss hinter der Expansionsdüse möglichst hoch gehalten werden. Eine Strategie ist hier die Verwendung einer aerodynamischen Linse [154]. Neben einer Kollimation beeinflusst diese aber auch die Größenverteilung der Nanopartikel [151]. Wie bei der Magnetron-Sputterquelle dient auch hier ein elektrostatischer Quadrupol als 90°-Umlenker und Massenseparator.

A.2 DLD-Kalibrierung

Die mit dem ToF-PEEM gewonnenen Flugzeitspektren müssen in Energiespektren umgewandelt werden. Die Flugzeit der Elektronen wird in Zeitkanälen, den sogenannten *channels* gespeichert. Typischerweise liegen die *channels* von 0...1023 vor. Die Umrechnung in eine Zeitskala hängt vom *binning* ab und ist hier z.B. $k = 27.4 \text{ ps/channel}$. Für die gemessene Zeit gilt:

$$t_{\text{meas}} = \text{channel} * k. \quad (\text{A.1})$$

In Abb. A.3 ist das Spektrum gegen die *channels* und t_{meas} aufgetragen.

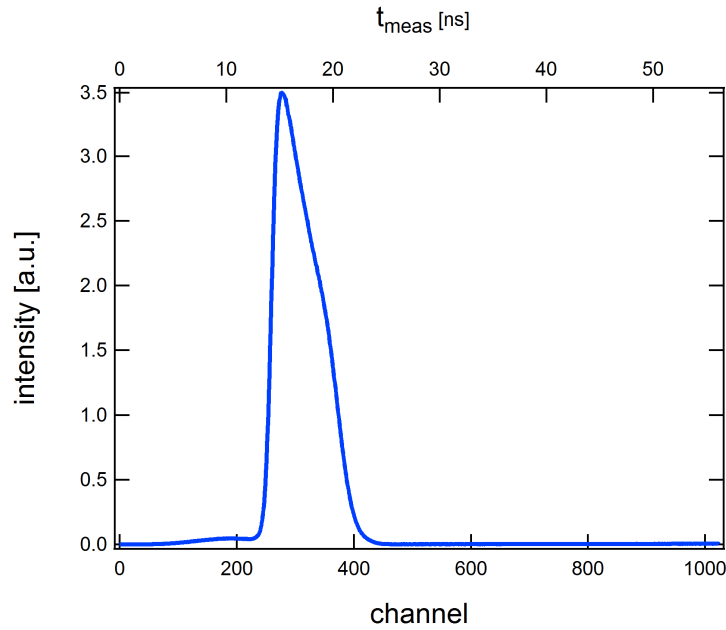


Abbildung A.3: Photoelektronenspektrum von Au(111). Das Spektrum ist gegen die Zeitkanäle des DLD aufgenommen.

Flugzeit und Dispersion

Die folgenden Ausführungen sind an die Betriebsanleitung vom ToF-PEEM der Firma Focus angelehnt. Die kinetische Energie $E_{\text{kin,Detektor}}$ eines Elektrons bei einer Driftspannung U ist gegeben durch:

$$E_{\text{kin,Detektor}} = \frac{1}{2} m_e v^2 = E_{\text{kin}} + eU + \Delta\phi. \quad (\text{A.2})$$

Hier ist E_{kin} die kinetische Energie der Elektronen nach Verlassen der Probe und $\Delta\phi = \phi_{\text{sample}} - \phi_{\text{drift}}$ die Austrittsarbeitsdifferenz zwischen Probe ϕ_{sample} und Driftstrecke ϕ_{drift} . Wird diese Gleichung nach der Geschwindigkeit der Elektronen umgestellt folgt:

$$v = \sqrt{\frac{2e}{m_e} \left(U + \frac{E_{\text{kin}} + \Delta\phi}{e} \right)}, \quad (\text{A.3})$$

mit $v = dz/dt$ ergibt sich:

$$\frac{dz}{dt} = \sqrt{\frac{2e}{m_e} \left(U + \frac{E_{kin} + \Delta\phi}{e} \right)} \quad (\text{A.4})$$

$$\frac{dt}{dz} = \sqrt{\frac{m_e}{2e}} \left(U + \frac{E_{kin} + \Delta\phi}{e} \right)^{-\frac{1}{2}}. \quad (\text{A.5})$$

Im Prinzip kann das PEEM in zwei Bereiche unterteilt werden, den Bereich hoher Spannung in der die Säulenspannung U_{col} anliegt und dem Bereich niedriger Spannung mit der Driftspannung U_{drift} . Damit ist U von der Position z abhängig und die obige Gleichung kann mit $U(z)$ umgeschrieben werden. Die Gesamtflugzeit t_d ergibt sich durch Integration in den Grenzen zwischen z_0 , der Startposition auf der Probe und z_D , der Position am DLD:

$$t_d = \sqrt{\frac{m_e}{2e}} \int_{z_0}^{z_D} \left(U + \frac{E_{kin} + \Delta\phi}{e} \right)^{-\frac{1}{2}} dz. \quad (\text{A.6})$$

Unter der Annahme eines konstanten Potentials $U(z) = \textit{konstant}$ in der Driftrohre und der Säulenspannung U_{col} kann die Integration zwischen den Orten z_i und z_{i+1} durchgeführt werden:

$$t_{i,i+1} = \sqrt{\frac{m_e}{2e}} \int_{z_i}^{z_{i+1}} \left(U + \frac{E_{kin} + \Delta\phi}{e} \right)^{-\frac{1}{2}} dz \quad (\text{A.7})$$

$$= \sqrt{\frac{m_e}{2e}} \left(U_i + \frac{E_{kin} + \Delta\phi}{e} \right)^{-\frac{1}{2}} (z_{i+1} - z_i), \quad (\text{A.8})$$

mit $z_{i+1} - z_i = l_i$ und $t_{i,i+1} = t_i$ folgt:

$$t_i = \sqrt{\frac{m_e}{2e}} \left(1 + \frac{E_{kin} + \Delta\phi}{eU_i} \right)^{-\frac{1}{2}} l_i. \quad (\text{A.9})$$

Für hohe Driftspannungen U_i wird der Term in Klammern Eins. Dieses bedeutet, dass die Strecken im ToF-PEEM mit hoher Driftenergie keinen Beitrag zur Dispersion leisten, was für die Säulenspannung U_{col} gilt. Die Driftspannung U_{drift} führt hingegen zu einer Dispersion. Die Längen in den die jeweiligen Spannungen anliegen sind $l_{col} = 336 \text{ mm}$ und $l_{drift} = 457 \text{ mm}$. Die Gesamtflugzeit t_d ergibt sich demnach zu:

$$t_d = t_{0,col} + t_{0,drift} \left(1 + \frac{E_{kin} + \Delta\phi}{eU_{drift}} \right)^{-\frac{1}{2}}, \quad (\text{A.10})$$

mit

$$t_{0,col} = \sqrt{\frac{m_e}{2eU_{col}}} l_{col} \quad (\text{A.11})$$

und

$$t_{0,drift} = \sqrt{\frac{m_e}{2eU_{drift}}} l_{drift}. \quad (\text{A.12})$$

Die dispersionfreien Anteile werden in $t_0 = t_{0,col} + t_{0,drift}$ zusammengefasst und es ergibt sich für die Gesamtflugzeit gilt $t_d = t_0 + \Delta t$, mit der dispersiven Zeit Δt . Damit folgt:

$$E_{kin} + \Delta\phi = -2eU_{drift} \frac{\Delta t}{t_{0,drift}} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\Delta t}{t_{0,drift}}\right) / \left(1 + \frac{\Delta t}{t_{0,drift}}\right)^2. \quad (\text{A.13})$$

Zwischen der kinetischen Energie E_{kin} und den Energieniveaus E in der Probe gilt:

$$E_{kin} = E_{binding} - \phi_{sample} + h\nu \quad (\text{A.14})$$

$$E_{binding} = E_{kin} + \phi_{sample} - h\nu \quad (\text{A.15})$$

und folglich gilt für die Bindungsenergie $E_{binding}$ und der kinetischen Energie E_{kin} :

$$E_{binding} = -2eU_{drift} \frac{\Delta t}{t_{0,drift}} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\Delta t}{t_{0,drift}}\right) / \left(1 + \frac{\Delta t}{t_{0,drift}}\right)^2 - h\nu + \phi_{drift} \quad (\text{A.16})$$

$$E_{kin} = -2eU_{drift} \frac{\Delta t}{t_{0,drift}} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\Delta t}{t_{0,drift}}\right) / \left(1 + \frac{\Delta t}{t_{0,drift}}\right)^2 - \Delta\phi. \quad (\text{A.17})$$

Die Zeitachse ist nun in eine Energieachse konvertiert. Sie besitzt aber immer noch eine Verschiebung, die im nachfolgenden Absatz diskutiert wird.

Verschiebung der Zeitachse bezüglich der Fermikante

Die Flugzeit t_{meas} wird vom DLD mit einer unbekannten Startzeit gemessen, da die Kabellänge des Trigger-Signals, die Elektronik und die Linsenparameter führen zu einem unbekannten Zeit-Offset t_{off} führen. Für die Energiekalibrierung ist es essentiell, die absolute Zeit Δt zu kennen. Diese Zeit entspricht dem dispersiven Anteil aus dem vorherigen Absatz. Für Elektronen mit annähernd Null kinetischer Energie ist die Zeit $\Delta t = 0$. Als Referenzwert wird die Fermikante verwendet, die am Zeitpunkt $t_{meas,fermi}$ liegt, bei der die kinetische Energie der Elektronen definiert ist als:

$$E_{kin} = h\nu - \phi_{sample}. \quad (\text{A.18})$$

Der theoretische Wert für die Zeitdifferenz des Punktes Δt_{fermi} lässt sich analog zur Gleichung A.2 mit der Beziehung A.18 berechnen:

$$\Delta t_{fermi} = t_{0,drift} \left(\left(1 + \frac{h\nu - \phi_{drift}}{eU_{drift}}\right)^{-\frac{1}{2}} - 1 \right). \quad (\text{A.19})$$

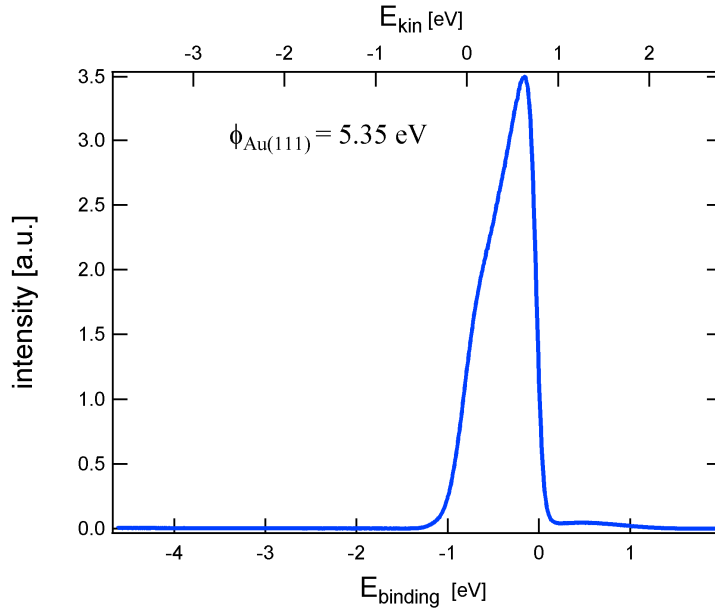


Abbildung A.4: Photoelektronenspektrum von Au(111) mit Energieachse.

Die Zeitachse kann dann verschoben werden:

$$\Delta t - \Delta t_{fermi} = t_{meas} - t_{meas,fermi} \quad (\text{A.20})$$

$$\Delta t = t_{meas} + \Delta t_{fermi} - t_{meas,fermi} . \quad (\text{A.21})$$

Die resultierenden Energieachsen sind nun so verschoben, dass die Fermikante bei $E_{binding} = 0 \text{ eV}$ liegt und das Photoelektronenspektrum bei $E_{kin} = 0 \text{ eV}$ wieder abfällt (Abb.A.4).

Intensitätsskalierung

Da zwischen der Flugzeit und der kinetischen Energie ein nichtlinearer Zusammenhang gilt, muss das Flugzeitspektrum dN/dt auf das Energiespektrum dN/dE_{kin} umskaliert werden [156]:

$$\frac{dN}{dE_{kin}} = \frac{dN}{dt} \left| \frac{dt}{dE_{kin}} \right|. \quad (\text{A.22})$$

Diese Skalierung wurde auch in den, in dieser Arbeit gezeigten Spektren angewendet, der Effekt ist aber wegen der schmalen PES nur gering.

A.3 Zeitaufgelöste optische Emissionsspektroskopie

Das Grundexperiment zur zeitaufgelösten optischen Emissionsspektroskopie ist von Aleksej Friedrich (Uni Rostock, AG Molekülphysik) aufgebaut worden und detailliert in seiner Diplomarbeit beschrieben [157]. Für die Lebensdaueremessungen von CuTUP auf HOPG wurde der Aufbau im Rahmen dieser Arbeit um eine kompakten Vakuumkammer erweitert (Abb. A.5). Diese besteht aus einem CF-40 Würfel, der direkt auf dem optische Tisch montiert ist. Die Probe ist auf einem Manipulator befestigt und ermöglicht eine xyz-Bewegung inklusive Rotation. Die UHV-Fenster sind aus Calciumfluorid für den Einsatz mit UV-Strahlung. Eine Turbopumpe (70 l/s) erzeugt einen Druck von $7 \cdot 10^{-7}$ mbar im Rezipienten.

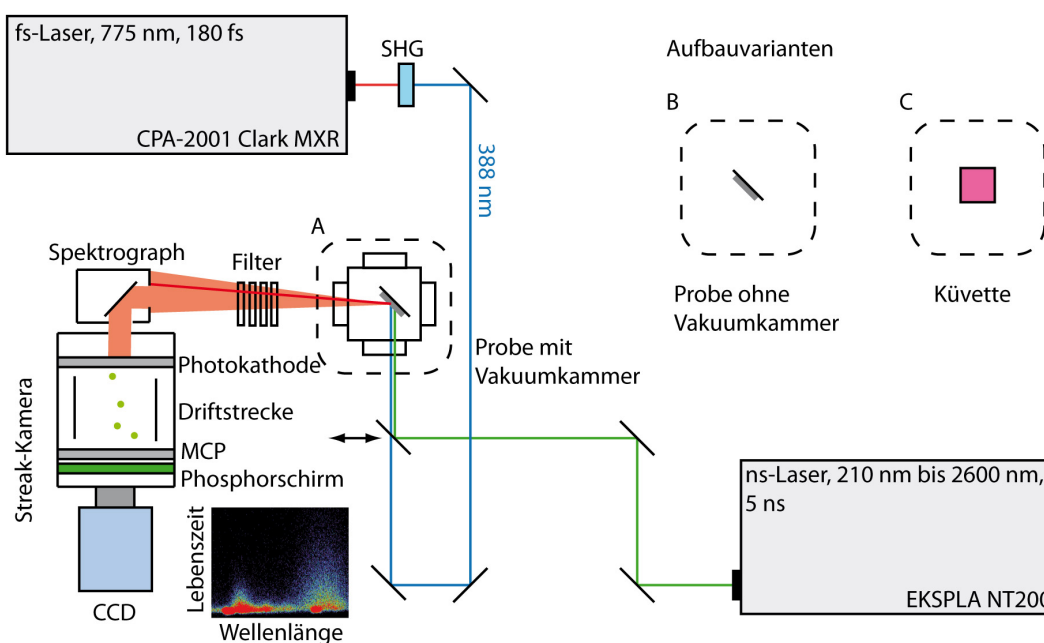


Abbildung A.5: Schematischer Aufbau zur zeitaufgelösten optischen Emissionsspektroskopie.

Die Moleküle können über zwei verschiedene Lasersysteme angeregt werden. Einem in der Wellenlänge durchstimmbaren ns-Laser (EKSPLA NT200) mit 5 ns Pulsen und einem Bereich von 210 nm bis 2600 nm und einem fs-Laser (CPA-2001 Clark MXR) mit einer Pulsdauer von 180 fs und einer festen Wellenlänge von 775 nm bei einer Wiederholrate von 1 kHz. Mit einem BBO-Kristall wird die zweite Harmonische (SHG) der fs-Pulse erzeugt. Das Laserlicht trifft auf die Probe, die dann luminesziert. Dabei unterscheiden sich drei Aufbauvarianten: A) die Moleküle sind unter Umgebungsbedingungen auf einer Oberfläche präpariert und befindet sich im Vakuum, B) die deponierten Moleküle befinden sich unter Umgebungsbedingungen und C) die Moleküle sind in n-Heptan gelöst und in einer Kuvette aus Quarzglas. Bei der Anordnung in Reflexion muss die Probe so gedreht werden, dass der direk-

te Strahl nicht den Gitterspektographen trifft, da dieser alles überstrahlen würde. Zusätzlich werden hinter der Probe Langpass-Filter (GG395 von Schott bei 388 nm fs-Anregung) zur Unterdrückung des direkten Strahls verwendet. Die Lumineszenz wird mit einer Streak-Kamera (Schmierbild-Kamera, Streak Scope C10627, Hamamatsu Photonics) zeit- und wellenlängenaufgelöst gemessen. Zuerst zerlegt der Spektrograph das Licht spektral. Anschließend konvertiert die Photoelektrode das Licht in Elektronen. Diese durchlaufen eine Driftstrecke mit einem zeitlich veränderlichen elektrischem Feld. Je früher die Elektronen die Driftstrecke erreichen, desto stärker werden diese vertikal abgelenkt. Letztlich treffen die Elektronen auf ein MCP und werden dort vervielfältigt, bis sie den Phosphorschirm erreichen. Die entstandene Lebensdauerkarte wird mit der CCD-Kamera aufgenommen. Die Zeitauflösung liegt bei bis zu 60 ps.

A.4 FLASH: Bildkorrektur

Im Folgenden werden die Korrekturen zu den Rohbildern aus den in Kapitel 4 vorgestellten Beugungsexperimenten vorgestellt. Der Detektor erzeugt Bilder mit 1040×1392 Pixeln und einer Farbtiefe von 8 Bit. Bei den Bildern werden Fehlerpixel korrigiert und ein Hintergrundbild abgezogen. Die Fehlerpixel, die im unkorrigierten Bild eines Ikosaeders in Abb. A.6 a) dargestellt sind, werden mit einer Relaxationsmethode geglättet.

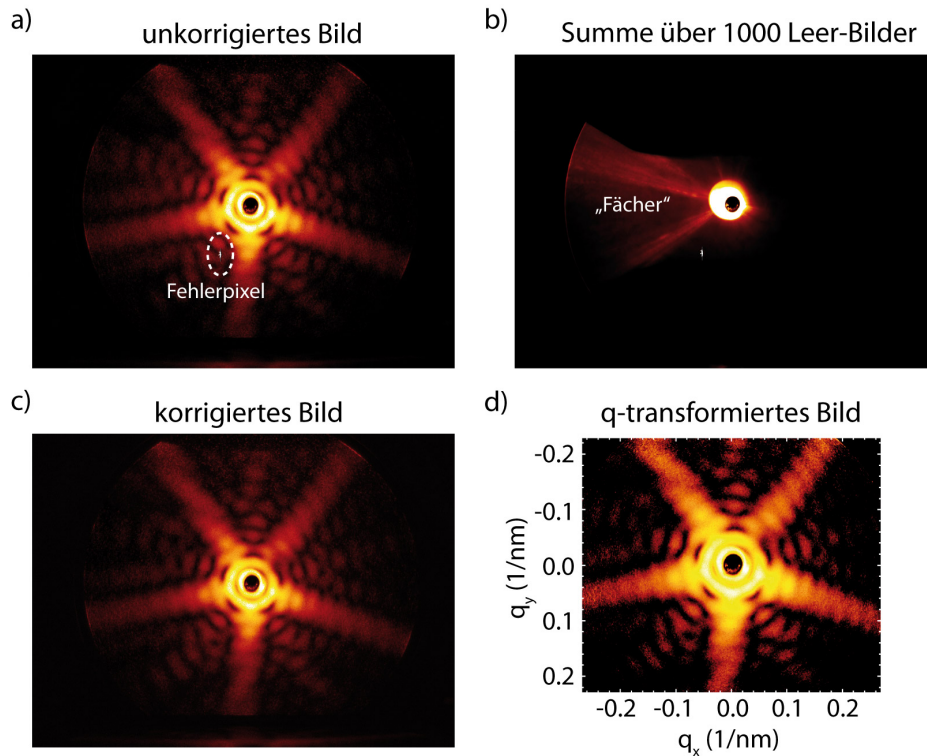


Abbildung A.6: Bildkorrektur experimenteller Streubilder. Unter a) ist das Rohbild abgebildet. Der Hintergrund (z. B. durch Streuung an Blenden) wird durch die Summierung von 1000 Bildern, die nicht an großen Clustern gestreut wurden, erstellt. Das korrigierte Bild ist in c) abgebildet und unter d) q-transformiert dargestellt.

Dabei wird der Intensitätswert der Fehlerpixel iterativ als Mittelwert der umliegenden Pixel berechnet. Dieses wird solange wiederholt, bis der Wert relaxiert. Diese Methode wird z.B. bei der numerischen Bestimmung von Potentialverläufen zwischen bekannten Potentialen verwendet und entspricht der Lösung der Poisson-Gleichung. Bei den Streubildern werden so die Werte für die Fehlerpixel aus den Rändern heraus abgeleitet. Der Hintergrund in den Bildern hat mehrere Ursachen. Zum einen verursacht der FEL im Zentrum eine hohe Streuintensität und zum anderen entstand an einem Rohr, dass zum differentiellen pumpen diente, Streulicht,

welches zu einer fächerartigen Intensitätsverteilung führte. Durch den Abzug eines Hintergrundbildes, welches aus der Überlagerung von ca. 1000 Einzelbildern erzeugt wurde, werden beide Ursachen berücksichtigt (Abb. A.6 b). Das korrigierte Bild ist in Abb. A.6 c) gezeigt. Nicht korrigiert ist ein Artefakt der Intensitätsverringernung bei $(q_x, q_y) \approx (0.06, -0.04)$, der durch den Neigungswinkel der Mikrokanäle im MCP entsteht.

Die Darstellung der Streubilder in Abhängigkeit vom Streuvektor (q_x, q_y) , wie in Abb. A.6 d), führt zu einem äquidistanten Abstand der Beugungsringe und ermöglicht damit eine verzerrungsfreie Darstellung der Beugungsbilder.

A.5 Einfluss des Extraktorfeldes

Durch ein angelegtes elektrisches Feld kann dieses gerade bei Nanostrukturen zur Feldemission und damit zu einer Austrittsarbeitserniedrigung führen. Eine solche Situation kann zwischen der Probe und der ca. 1.7 mm entfernten Extraktorlinse entstehen. Die PEEM-Messungen von CuTUP auf HOPG sind alle bei einer Extraktorspannung $V_{ext} = 3.1$ kV entstanden. Höhere Spannungen werden bei HOPG nicht verwendet, da sonst teilweise abgeblättertes HOPG elektrische Durchschläge verursacht. Zur Überprüfung, ob es zu einer Austrittsarbeitserniedrigung bei den Aggregaten kommt, wird V_{ext} von 1 kV bis 3.5 kV variiert und jeweils eine PEEM-Aufnahme erstellt. Eine dieser Aufnahmen ist in Abb. A.7 a) zu sehen. In Abb. A.7 b) wird die Elektronenausbeute in den markierten Bereichen in Abb. A.7 a) auf den CuTUP-Aggregaten und der HOPG-Oberfläche miteinander verglichen und jeweils bei 3.5 kV auf eins normiert.

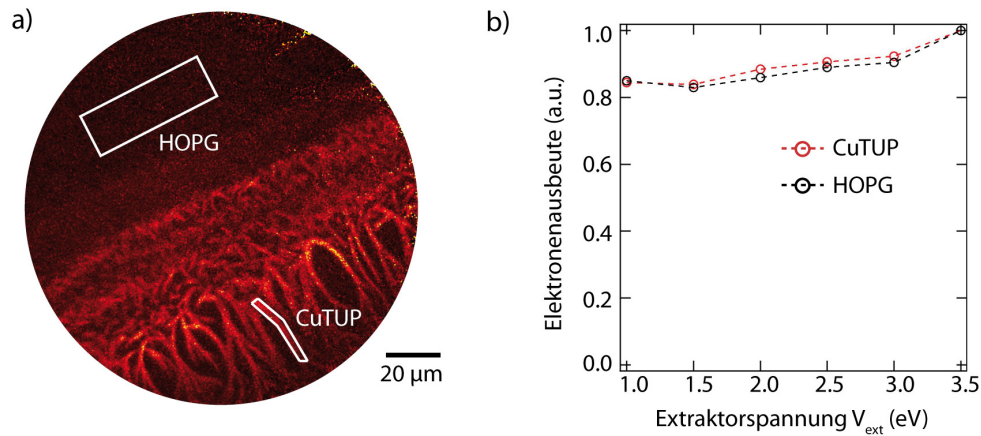


Abbildung A.7: PEEM-Messungen bei unterschiedlichen Extraktorspannungen. In a) ist eine PEEM-Aufnahme von CuTUP auf HOPG abgebildet, von denen in b) die Intensität als Funktion der Extraktorspannung abgebildet ist. Die Intensität von HOPG und CuTUP ist bei 3.5 kV auf eins normiert.

HOPG- und die CuTUP-Aggregate zeigen einen vergleichbaren Verlauf. Bei HOPG sind wegen der glatten Oberfläche keine Feldemissionseffekte zu erwarten. Da das Signal am Ort der CuTUP-Aggregate einen vergleichbaren Anstieg zeigt, kann auch bei den nanostrukturierten CuTUP-Aggregaten kein Einfluss durch Feldemission nachgewiesen werden.

A.6 Polarisationsabhängigkeit der Elektronenausbeute

In Kapitel 6.2 ist die Soret-Bande der CuTUP-Aggregate orts aufgelöst untersucht worden. Dabei stellte sich heraus, dass die Soret-Bande in zwei Davydov-Komponenten aufspaltet, die jeweils mit linear polarisiertem Licht unterschiedlicher Polarisationsrichtung angeregt werden können. Um dieses genauer zu verstehen werden hier die Beiträge zur Photoelektronenausbeute bei variierender Polarisation diskutiert.

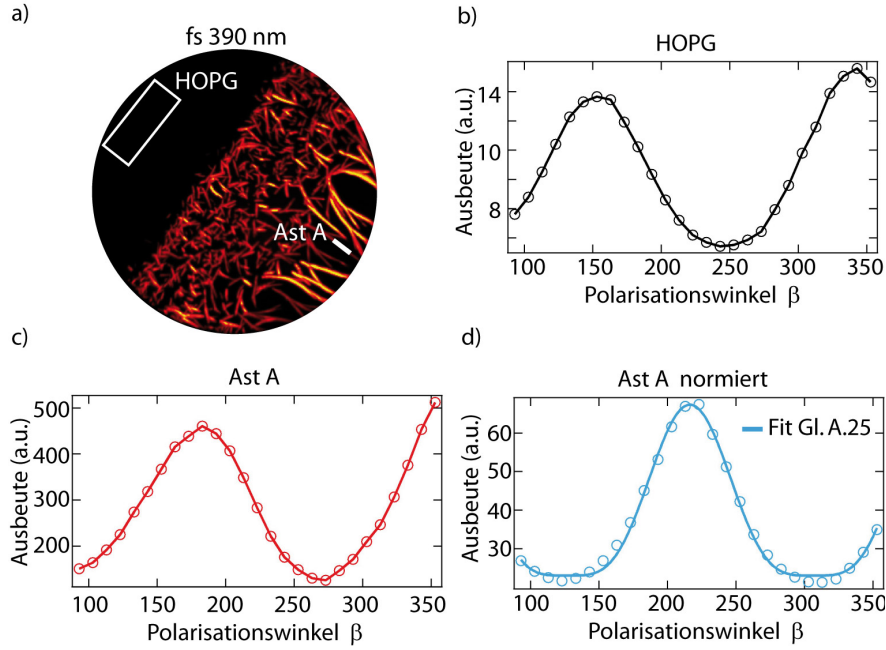


Abbildung A.8: Polarisationsabhängige PEEM-Aufnahmen von CuTUP-Aggregaten auf HOPG. Unter a) ist eine PEEM-Aufnahme bei einer fs-Laser Anregung von 390 nm gezeigt. Ändert sich der Polarisationswinkel des linear polarisierten Lasers ändert sich mit ihm auch die Elektronenausbeute. Dieses Verhalten ist für reines HOPG in b) bzw. für einen Aggregat-Ast in c) dargestellt. In d) ist die auf das HOPG-Signal normierte Elektronenausbeute gezeigt. Die Elektronenausbeute wird dabei wesentlich durch die Ausrichtung der Dipolachsen des Moleküls bestimmt und kann über die Gl. A.25 ausgedrückt werden. Anhand dieser Gleichung ist die Elektronenausbeute in d) gefittet.

In Abb. A.8 a) ist eine PEEM-Aufnahme dargestellt, die unter Bestrahlung mit einem fs-Laser bei einer Wellenlänge von 390 nm gewonnen wurde. Wird der Polarisationswinkel β des Lasers variiert ändert sich damit auch die Elektronenausbeute. Für HOPG ist die polarisationsabhängige Elektronenausbeute in dem in Abb. A.8 a) mit einem Rechteck markierten Bereich in Abb. A.8 b) gezeigt. Die Kurve weist dabei eine Oszillation mit einer Differenz zwischen dem Maximum und dem Minimum von 90° auf. Dieses Verhalten hängt von der Anzahl der absorbierten Photonen

bei gegebener Polarisationsrichtung ab. Durch den Einfallswinkel des Lasers von $\alpha = 65^\circ$, der sehr nah am Brewster-Winkel von HOPG (ca. 57° [158]) liegt, erreicht die Reflektivität in Abhängigkeit vom Polarisationswinkel des Lichts ihr Maximum bei s-polarisierten und ein Minimum bei p-polarisierten Licht. Wenn die Reflektivität steigt, sinkt im gleichen Zuge die Elektronenausbeute der 2PPE. Demnach ist die 2PPE-Ausbeute bei p-polarisiertem Licht am Höchsten [159].

In Abb. A.8 c) ist die polarisationsabhängige Elektronenausbeute auf einem CuTUP-Ast dargestellt. Es ist eine ähnliche Oszillation, wie für HOPG zu sehen, die jedoch eine Phasenverschiebung von etwa 30° aufweist. Im Gegensatz zu HOPG hängt die Elektronenausbeute der CuTUP-Aggregate zudem von der Ausrichtung der angeregten Dipole in Bezug auf die Polarisationsrichtung des Lasers ab.

Bei der 2PPE-Ausbeute von Anthracen-Inseln auf Silizium haben Buckanie et al. [121] ebenfalls die polarisationsabhängige Elektronenausbeute untersucht. Der Bereich zwischen den Inseln zeigte dasselbe Verhalten, wie hier bei HOPG. Zur Extraktion des Signals der Inseln wurde dort der Zwischenbereich als Hintergrund abgezogen. Nehmen wir an, dass auch für die Photoemission aus den Aggregaten die Feldstärke ausschlaggebend ist, die aus dem Vakuum-Graphit Übergang resultiert, dann ist die Ausbeute auf den Aggregaten ebenfalls vom Brewster-Winkel abhängig und besitzt ein ähnliches Polarisationsverhalten wie HOPG. Um dieses zu Berücksichtigen wird das Signal auf den Ästen anhand des Signals von HOPG normiert. Das Resultat ist in Abb. A.8 d) dargestellt. Aus diesen Graphen können nun die auf die Probenoberfläche projizierte angeregte Dipolachse des Moleküls bestimmt werden.

Für das in die Probenebene (x,y) projizierte elektrische Feld des Lasers gilt:

$$\vec{E}_{pro}(\beta, \alpha) \sim (\cos(\alpha) \cdot \cos(\beta), \sin(\beta), 0), \quad (\text{A.23})$$

mit dem Einfallswinkel des Lasers $\alpha = 65^\circ$ und dem Polarisationswinkel β . Liegt das projizierte Feld \vec{E}_{pro} des Lasers in Richtung der Dipolachse des Moleküls wird eine maximale Elektronenausbeute erwartet. Sind beide Komponenten senkrecht zueinander ist die Elektronenausbeute Null. Dieses wird durch den Term $\vec{E}_{pro} \cdot \vec{D}$ ausgedrückt, wobei \vec{D} einem Einheitsvektor entlang der Dipolachse entspricht. Mit $\vec{D} = (\cos(\gamma), \sin(\gamma), 0)$ ergibt sich für die 2PPE-Elektronenausbeute Y_{2PPE} :

$$Y_{2PPE} = (E_0 \vec{E}_{pro} \cdot \vec{D})^4 \quad (\text{A.24})$$

$$= (E_0 (\sin(\gamma) \cdot \sin(\beta) + \cos(\beta) \cdot \cos(\alpha) \cdot \cos(\gamma)))^4 \quad (\text{A.25})$$

Liegt die auf die Probenebene projizierte Dipolachse in der horizontalen Ebene, also entlang der x-Achse so ist $\gamma = 0$ (vergleiche dazu Abb. 6.12). Die normierte Photoelektronenausbeute in Abb. A.8 d) stimmt gut mit dem Fit entsprechend der Gl. A.25 überein. Der Winkel der Dipolachse ergibt sich, innerhalb des analysierten

Stranges, zu 212° . Der Kurvenverlauf entsprechend der Gl. [A.25](#) weicht von einer Sinus-Funktion ab, was auch in dem normierten Graphen zu sehen ist.

A.7 Pump-Probe Spektroskopie durch die Variation der Repetitionsrate

Zur Bestimmung von Lebensdauern im ns- und μ s-Bereich, wie sie bei der Untersuchung der Dynamik von langlebigen Zuständen in Kapitel 6.3 notwendig sind, wird ein spezieller Pump-Probe Aufbau verwendet. Hierbei beträgt der Pulsabstand zwischen allen Pulsen T und wird über die Repetitionsrate des Lasers variiert (Abb. A.9 a).

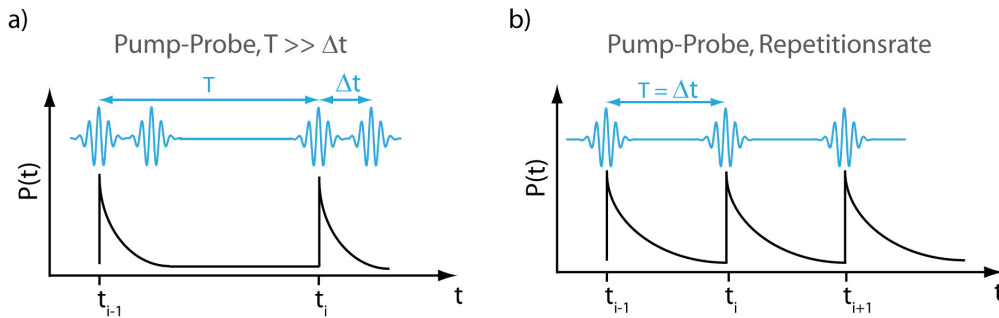


Abbildung A.9: Schema des a) konventionellen Pump-Probe Aufbaus und b) eines speziellen, der auf der Variation der Repetitionsrate des Lasers basiert. Nach [HH1].

Beim konventionellen Pump-Probe Aufbau, der z.B. über eine Verzögerungsstrecke realisiert wird, ist im Allgemeinen die Zeitdifferenz zwischen zwei Pump-Pulsen T viel größer als die Lebensdauer τ des angeregten Zustandes und der Differenz zwischen Pump- und Probe-Puls Δt (Abb. A.9 b). In einem solchen Fall ist die Population gegeben durch:

$$P(T) = r e^{-\frac{T}{\tau}}. \quad (\text{A.26})$$

Die Größe r ist die Populationswahrscheinlichkeit des kurzlebigen Zustandes kurz vor dem Auftreffen des Pulses multipliziert mit dem Verzweigungsverhältnis des Übergangs in den langlebigen Zustand. Bei der Variation der Repetitionsrate kann die Lebensdauer länger als der Pulsabstand sein, so dass die angeregten Zustände vor dem nächsten Pump-Puls nicht vollständig in den Grundzustand relaxieren und Gl. A.26 nicht mehr gültig ist. Für diesen speziellen Fall wird im Folgenden eine Beziehung zur Bestimmung der Besetzung des langlebigen Zustandes hergeleitet.

Es sei $P(t_i - \epsilon)$ die Besetzung des angeregten Zustandes kurz vor dem nächsten Puls und $P(t_i + \epsilon)$ die Besetzung kurz nach dem Puls. Zwischen beiden gilt folgende Beziehung:

$$P(t_i - \epsilon) = P(t_{i-1} + \epsilon) e^{-\frac{T}{\tau}}. \quad (\text{A.27})$$

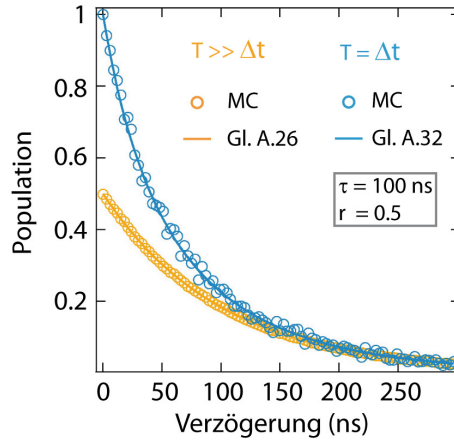


Abbildung A.10: Monte-Carlo Simulation des konventionellen ($T \gg \Delta t$) und speziellen Pump-Probe Aufbaus ($T = \Delta t$) für $\tau = 100$ ns und $r = 0.5$.

Weiterhin kann die Population nach dem Puls $P(t_i + \epsilon)$ als Summe von $P(t_i - \epsilon)$ und $(1 - P(t_i - \epsilon)) \cdot r$, der den Anteil beschreibt, der durch den nächsten Puls angeregt werden kann, beschrieben werden:

$$P(t_i + \epsilon) = P(t_i - \epsilon) + (1 - P(t_i - \epsilon)) \cdot r \quad (\text{A.28})$$

$$= P(t_i - \epsilon)(1 - r) + r. \quad (\text{A.29})$$

Im quasi-statischen Fall gilt:

$$P(t_i + \epsilon) = P(t_{i-1} + \epsilon) \quad (\text{A.30})$$

und führt mit Gl. A.27 und Gl. A.29 zu:

$$P(t_i - \epsilon) = [P(t_i - \epsilon)(1 - r) + r] e^{-\frac{T}{\tau}} \quad (\text{A.31})$$

$$P(T) = \frac{r}{r - 1 + e^{-\frac{T}{\tau}}}. \quad (\text{A.32})$$

Zur Verifizierung der hergeleiteten Gl. A.32 werden Monte-Carlo Simulationen (MC) durchgeführt. In dem Modell werden die Elektronen ausgehend vom Grundzustand in einen kurzlebigen Zustand z.B. Singulett angeregt. Von diesem können sie über ein Verzweungsverhältnis r entweder wieder in den Grundzustand zerfallen oder in einen langlebigen Zustand z.B. Triplett übergehen. Der Zerfall vom langlebigen Zustand in den Grundzustand wird über einen Monte-Carlo Prozess, auf der Basis eines exponentiellen Zerfalls, simuliert. In Abb. A.10 sind die MC-Simulationen für den konventionellen ($T \gg \Delta t$) und speziellen Pump-Probe Aufbau ($T = \Delta t$) gezeigt und stimmen mit den hergeleiteten Formeln überein.

Für lange Verzögerungszeiten mit $T \gg \tau$ nähern sich beide Methoden an, da auch bei der speziellen Pump-Probe Methode genügend Zeit ist, um den angeregten langlebigen Zustand vor dem nächsten Puls zu entvölkern. Bei $T \rightarrow 0$ folgt für den konventionellen Fall $P(T) = r$, so dass die Intensitäten bei kurzen Verzögerungszeiten von r abhängt. Interessanterweise gilt in diesem Grenzfall für die spezielle Methode $P(T) = 1$, so dass die Intensitäten unabhängig von r sind. Der Grund liegt in der andauernden Anregung des langlebigen Zustandes, der durch seine lange Lebensdauer als Sackgasse fungiert und effektiv gepumpt wird. Im Gegensatz ist beim konventionellen Aufbau zwischen dem Probe- und dem nächsten Pump-Puls genügend Zeit diesen Zustand wieder zu entvölkern.

A.8 Geometrische Abschätzung der Photonenrate

Überraschenderweise findet selbst bei der cw 266 nm und cw 405 nm Anregung ein 2PPE-Prozess statt, wie es in Kapitel 6.4 gezeigt wurde. Bei einem 2PPE-Prozess über einen realen Zwischenzustand muss das zweite Photon innerhalb der Lebensdauer dieses Zustandes eintreffen, um ein Photoelektron zu erzeugen. Dieser Prozess soll im Folgenden anhand der Laserparameter des Experiments untersucht werden. Dazu wird die Photonenrate pro Molekül bei der cw-Anregung abgeschätzt.

Die mittlere Laserleistung P hängt von der Energie E und der Anzahl der Photonen N ab:

$$P = \frac{N E}{t} = \frac{N h\nu}{t} \quad (\text{A.33})$$

$$N = \frac{P t}{h\nu}. \quad (\text{A.34})$$

Die Anzahl der Photonen N_{CuTUP} , die auf die Fläche $A_{CuTUP} = 4 \text{ nm}^2$ eines CuTUP-Moleküls treffen, ergibt sich über die Fokusfläche des Lasers A_{laser} mit:

$$N_{CuTUP} = N \frac{A_{CuTUP}}{A_{laser}}. \quad (\text{A.35})$$

Für die Anregung mit cw 266 nm bei einer mittleren Leistung von $P_{cw266} = 200 \text{ nW}$ und einem Fokus von $A_{laser} = 280 \text{ nm} \times 420 \text{ nm}$ treffen auf ein Molekül pro Sekunde $N_{CuTUP,cw266} = 9.1$ Photonen auf. Wenn im Mittel nur alle 100 ms ein Photon auftrifft, ist der Zustand bei einer Lebensdauer des dunklen Zustandes von $20 \mu\text{s}$ (siehe Kapitel 6.3) längst zerfallen.

Im Fall der resonanten Soret-Anregung bei cw 405 nm mit $P_{cw405} = 5 \text{ mW}$ und $A_{laser} = 380 \text{ nm} \times 750 \text{ nm}$ treffen pro Sekunde $N_{CuTUP,cw405} = 1.4 \cdot 10^5$ Photonen auf. Auch in diesem Fall trifft im Mittel nur alle $7 \mu\text{s}$ ein Photon auf, was deutlich länger ist, als die Lebensdauer des Zustandes im Bereich von ps-ns.

Beide Abschätzungen für die cw 405 nm und cw 266 nm Anregung über einen einfachen geometrischen Ansatz weisen eine ähnliche große Diskrepanz auf. Mögliche Ursachen liegen in der unberücksichtigten Geometrie der Aggregate, der Poisson-Verteilung der Photonenstatistik und einer eventuellen stimulierten Emission.

A.9 Interferenz an nanostrukturierten Aggregaten

Bei der Bestrahlung von CuTUP-Nanoästen unter einem Winkel Θ zur Oberflächennormalen können Interferenzerscheinungen auftreten. Die geometrischen Bedingungen für die Interferenzerscheinung wird im Folgenden analog zur Interferenz an dünnen Schichten hergeleitet.

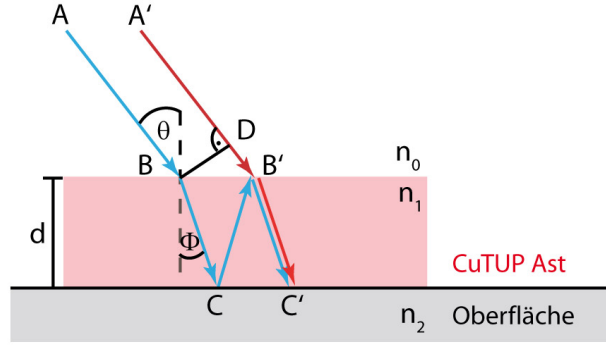


Abbildung A.11: Strahlenverlauf bei der Interferenz eines mehrfach reflektierten Strahls (blau) mit einem einfallenden Strahl (rot) in nanostrukturierten CuTUP-Ästen.

Ein Strahl der von A kommt wird nach dem Snellius'schen Brechungsgesetz:

$$n_0 \sin(\Theta) = n_1 \sin(\Phi) \quad (\text{A.36})$$

an der Oberfläche des CuTUP-Astes in B gebrochen und nachfolgend bei C und B' in Richtung C' reflektiert (blauer Strahlenverlauf). Eine zweite Wellenfront die aus $A'B'$ kommt wird ebenfalls in Richtung $B'C'$ gebrochen (roter Strahlenverlauf) und kann mit dem Ersten interferieren. Nachfolgend soll der Gangunterschied der beiden Wellenfronten in Abhängigkeit von der Dicke des Astes hergeleitet werden.

Der Brechungsindex von CuTPP n_1 und vom Substrat HOPG n_2 liegen bei 269 nm jeweils bei $n_1 = 2.1$ und $n_2 = 1.9$ und bei 405 nm bei $n_1 = 3.8$ und $n_2 = 2.7$ [148, 160]. Dadurch tritt bei der Reflexion zwischen den CuTUP-Aggregaten und HOPG kein Phasensprung auf.

Für die Phasendifferenz δ der beiden Strahlen gilt:

$$\delta = 2\pi \left(\frac{BC + CB'}{\lambda'} - \frac{dB'}{\lambda} \right), \quad (\text{A.37})$$

mit der Wellenlänge $\lambda' = \lambda/n_1$ im Medium. Weiter gilt:

$$BC = CB' = \frac{d}{\cos(\Phi)} \quad (\text{A.38})$$

$$DB' = BB' \sin(\Theta) \quad (\text{A.39})$$

$$BB' = 2d \tan(\Phi) \quad (\text{A.40})$$

und damit ergibt sich für die Phasendifferenz:

$$\delta = 2\pi \left(\frac{2d}{\cos(\Phi)} \frac{1}{\lambda'} - \frac{2d \sin(\Theta) \tan \Phi}{\lambda} \right) \quad (\text{A.41})$$

$$= \frac{4\pi d}{\lambda} \sqrt{n_1^2 - \sin^2(\Theta)}. \quad (\text{A.42})$$

Maxima bilden sich bei einer Phasendifferenz von $\delta = k 2\pi$ und Minima bei $\delta = (k + 1/2) 2\pi$. Daraus ergeben sich Maxima und Minima bei Schichtdicken d von:

$$d_{Maxima} = k \frac{\lambda}{2} \frac{1}{\sqrt{n_1^2 - \sin^2(\Theta)}} \quad (\text{A.43})$$

$$d_{Minima} = \left(k + \frac{1}{2}\right) \frac{\lambda}{2} \frac{1}{\sqrt{n_1^2 - \sin^2(\Theta)}}, \quad k = 1, 2, \dots \quad (\text{A.44})$$

A.10 *Laterale Photoelektronenverteilung: Gepulste Anregung bei 269 nm vs. 405 nm*

In Kapitel 6.5 wurde ein Zusammenhang zwischen der Elektronenausbeute in den PEEM-Aufnahmen und der Dicke der Aggregate hergestellt. Es stellt sich jedoch die Frage, ob auch laterale Effekte zur Elektronenausbeute beitragen. Zwar kann aufgrund der Morphologie die innere Struktur nicht direkt abgeleitet werden, aber es ist davon auszugehen, dass verschiedenen inneren Strukturen eine unterschiedliche Morphologie hervorbringen. Ferner können durch die strukturierte Oberfläche der CuTUP-Äste lokale „hot spots“ oder „quenching spots“ entstehen, die z.B. durch in Ansätzen vorliegende „whispering-gallery modes“ verursacht werden. Solche Moden können sich bei konkaven Aggregat-Oberflächen bilden und zu oszillierenden Intensitäten entlang dieser führen. Zur Verifizierung von lateralen Effekten werden zwei PEEM-Aufnahmen von CuTUP-Aggregaten auf natürlich oxidierten Silizium in Abb. A.12 mit einer fs-Laser Anregung bei a) 266 nm und b) 400 nm näher untersucht.

Auch der Kontrast in den PEEM-Aufnahmen in Abb. A.12 a) und b) ist durch die schichtdickenabhängige Absorption des Lichts gegeben. Eine detaillierte Auswertung zur Abhängigkeit der Dicke ist hier nicht gezeigt, sie führt aber im Wesentlichen zu den gleichen Ergebnissen wie sie in Abb. 6.25 für HOPG gezeigt wurden. Dennoch scheint die Aufnahme bei fs 266 nm strukturierter zu sein. Eine AFM-Aufnahme von der gleichen Probenposition ist in Abb. A.12 c) nach einem Hintergrundabzug gezeigt. Werden in der AFM-Aufnahme erst Höhen ab 25 nm, wie in Abb. A.12 d) dargestellt wird deutlich, dass viele Äste Bereiche haben die dünner als 25 nm sind. Visuell entsteht so eine strukturiertere AFM-Aufnahme, die dem Intensitätsverlauf in der PEEM-Aufnahme in Abb. A.12 a) sehr nahe kommt. Dieses wird unter anderem gut in dem, mit einem Kreis markierten Bereich, deutlich. Demnach könnte die stärkere Strukturierung bei der Anregung mit 266 nm verglichen zu 400 nm an einer schwächeren Absorption bei dünnen Aggregaten bei 266 nm liegen. Bei der Anregung mit 400 nm profitiert diese von der resonanten Soret-Band Anregung, die zu einer deutlich höheren Absorption führt, wodurch auch dünnere Aggregate im PEEM deutlich sichtbar werden. Dieses könnte die Intensitätsunterschiede erklären.

Die oben angesprochenen lateralen Effekte können dennoch nicht ausgeschlossen werden. Zum einen kommt es vereinzelt lokal zu Abweichungen von der reinen Schichtdicken-Abhängigkeit und zum anderen begrenzt die laterale Auflösung des PEEM's (ca. 70 nm) die Detektion der lateralen Effekte.

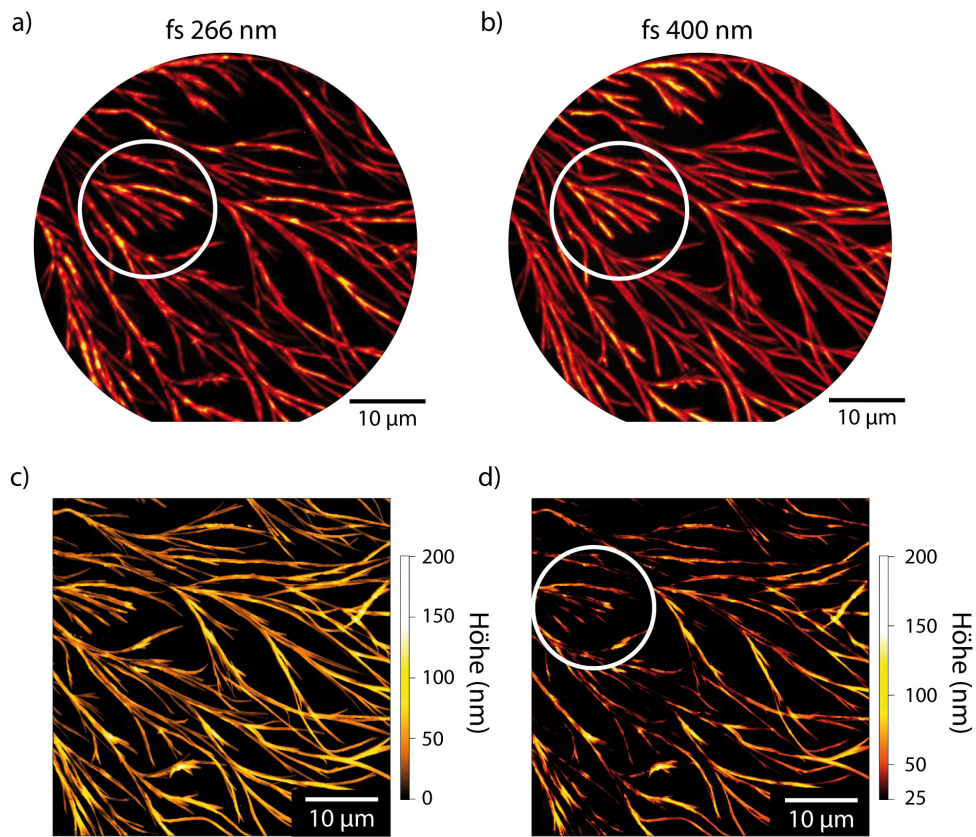


Abbildung A.12: PEEM- und AFM-Aufnahmen von CuTUP-Aggregaten auf natürlich oxidierten Silizium. Unter a) und b) sind eine PEEM-Aufnahmen bei einer Anregung von 266 nm bzw. 400 nm dargestellt. Von der gleichen Probenposition ist in c) und d) eine AFM-Aufnahme gezeigt, wobei der Kontrast in d) so modifiziert wurde, dass erst Höhen ab einem Schwellwert von 25 nm dargestellt werden.

A.11 *Zur energetischen Verschiebung der PES bei 266 nm Anregung*

Mit dem PEEM können orts aufgelöste Photoelektronenspektren (PES) aufgenommen werden, wie sie unter anderem in Kapitel 6.1 untersucht wurden. Bei den CuTUP-Aggregat Ästen auf natürlich oxidiertem Silizium weisen die PES eine orts-abhängige Verschiebung der Spektren, bei einer Anregung mit einem fs-Laser bei 266 nm, auf. Interessanterweise tritt diese Verschiebung bei einer Anregung mit 400 nm nicht auf. Dieser Effekt, der lokalen Verschiebung der Spektren, soll im Weiteren analysiert werden.

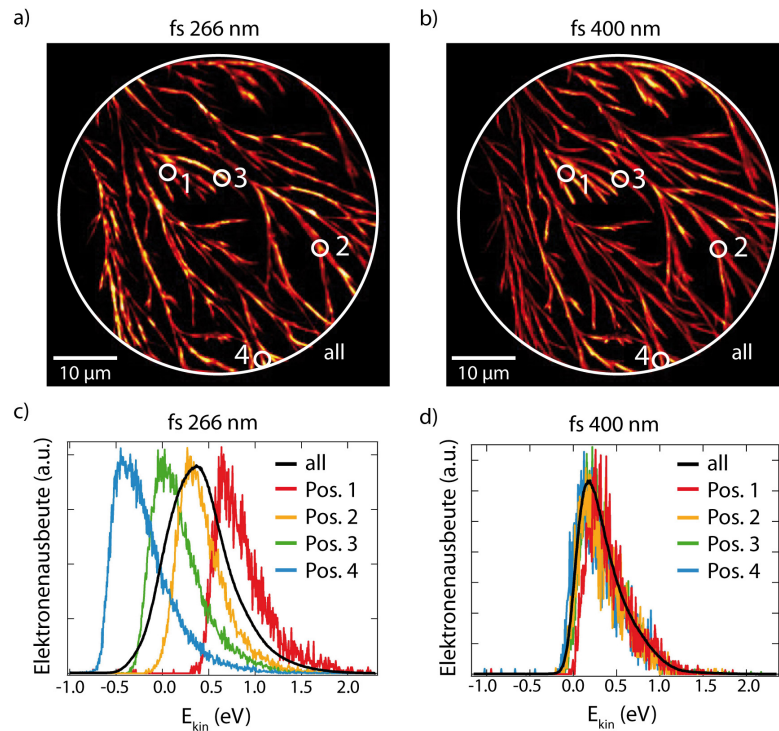


Abbildung A.13: DLD-PEEM Aufnahmen von CuTUP-Aggregaten auf natürlich oxidierten Silizium bei einer fs-Laser Anregung von a) 266 nm und b) 400 nm. Aus den PEEM-Aufnahmen wurden an den markierten Positionen jeweils ein orts aufgelöstes PES aus den Daten des DLD extrahiert und in c) bzw. d) dargestellt.

In Abb. A.13 a) und b) sind zwei PEEM-Aufnahmen mit dem DLD von CuTUP-Aggregaten gezeigt, die durch eine Anregung mit einem fs-Laser bei 266 nm bzw. bei 400 nm entstanden sind. Aus den markierten Positionen 1 bis 4 und vom gesamten Bild sind die zugehörigen PES in Abb. A.13 c) und d) dargestellt. Bei der Anregung mit 400 nm besitzen alle Positionen dasselbe schmale Spektrum, wohingegen die Spektren bei der 266 nm Anregung zwar dieselbe Form besitzen, aber gegeneinander verschoben sind. Die Maximal-Verschiebung zwischen der Position

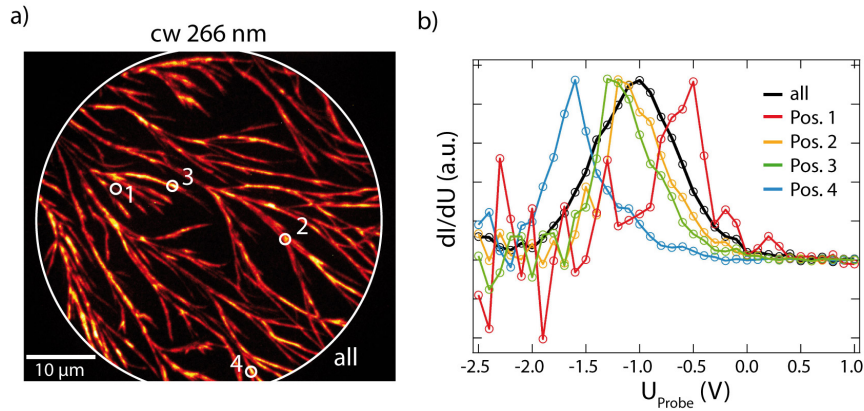


Abbildung A.14: IEF-PEEM Aufnahmen von CuTUP-Aggregaten auf natürlich oxidierten Silizium bei einer cw-Laser Anregung von 266 nm. Zu der in a) gezeigten PEEM-Aufnahme werden an unterschiedliche Positionen die PES aus den IEF Daten in b) dargestellt.

1 und 4 beträgt etwa 1.5 eV. Da die Spektren alle dieselbe Breite besitzen können lokale Austrittsarbeitsvariationen ausgeschlossen werden.

Um instrumentelle Artefakte der Flugzeit-Messung mit dem DLD auszuschließen, wurden von denselben Probenstellen die Spektren mit einem Gegenfeldanalysator (IEF) gemessen. Die IEF-Spektren sind in Abb. A.14 b) dargestellt und wurden bei einer cw-Anregung von 266 nm gemessen. Da die IEF-Spektren ebenfalls die gleiche Verschiebung aufweisen, können instrumentelle Artefakte ausgeschlossen werden.

Eine weitere Ursache könnten Aufladungseffekte an der Oxidschicht der Silizium-Oberfläche spielen. Jedoch werden diese Verschiebungen auch auf HOPG beobachtet (hier nicht gezeigt), weswegen Substrateinflüsse unwahrscheinlich sind.

Die in Abb. A.13 c) dargestellten PES sind in Abhängigkeit von der kinetischen Energie aufgetragen. Der Nullpunkt der Achse ist an die abfallende Flanke des Spektrums vom gesamten Probenbereich festgelegt. In Abb. A.15 b) ist die Korrelation zwischen der Elektronenausbeute und der jeweils minimalen kinetischen Energie der lokalen Spektren aufgetragen. Die Datenpunkte sind jeweils Mittelwerte über einem gewissen Energiebereich. Es ist eine deutliche Korrelation zu sehen, wobei die Orte mit der größten Elektronenausbeute die geringsten kinetischen Energien aufweisen.

Eine weitere Ursache für die Verschiebung könnten lokale Ladungen sein, die z.B. wegen einer unzureichenden Leitfähigkeit der Aggregate nicht abtransportiert werden können. Eine hohe Elektronenausbeute bedeutet dann zeitgleich ein hohes Aufkommen von lokalen positiven Ladungen, die wiederum ein lokales positives Feld erzeugen und so die kinetische Energie der Photoelektronen reduzieren.

Die Verschiebung der Spektren zeigt weiterhin eine Abhängigkeit von der Laserleistung. In Abb. A.15 c) sind die Spektren an den vier Positionen bei einer mittleren Leistungsdichte von 0.6 kW/m^2 bzw. 3 kW/m^2 dargestellt. Je höher die mittlere Leistung ist, desto stärker ist die Verschiebung. Dieses ist auch kompatibel mit dem

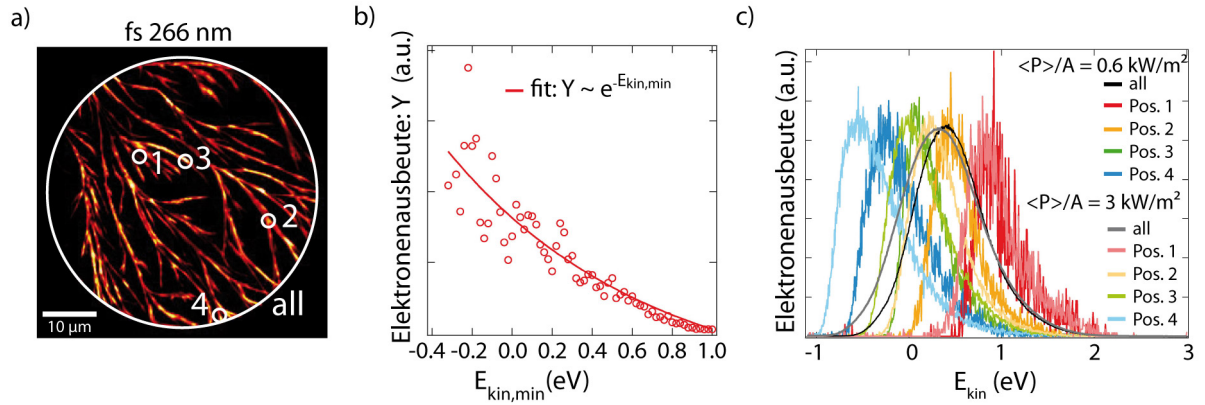


Abbildung A.15: Unter a) ist eine PEEM-Aufnahmen von CuTUP-Aggregaten auf natürlich oxidierten Silizium bei einer fs-Laser Anregung von 266 nm abgebildet. In b) ist ein zugehöriger Korrelationsgraph zwischen der Elektronenausbeute und der Verschiebung der Spektren gezeigt. Die Verschiebung wird hier durch die abfallenden Flanke der niederenergetischen Photoelektronen der lokalen Spektren definiert. Das Spektrum von der gesamten Probe zeigt dabei eine Verschiebung von Null.

Auftreten von lokalen positiven Ladungen, denn je höher die Leistung ist, desto mehr Ladungen werden erzeugt, was wiederum eine stärkere Verschiebung bewirkt.

Bei einer Anregung mit 400 nm sind die Leistungsdichten zwei bis drei Größenordnungen höher als bei der Anregung mit 266 nm. Verhält sich das CuTUP-Aggregat analog zu einem organischen Halbleiter, kann eine höhere Leistungsdichte, wie bei 400 nm, zu einer lichtinduzierten Leitfähigkeit führen, wodurch Aufladungen auf den Ästen reduziert werden. Dieses würde dazu führen, dass im Gegensatz zu der Anregung bei 266 nm, bei 400 nm keine Verschiebung auftritt. Untersuchungen an Porphyrin (TPPS₄)-Nanodrähten zeigten jedoch schon bei Leistungsdichten von 2 kW/m^2 und bei einer Wellenlänge von 488 nm eine lichtinduzierte Leitfähigkeit [132]. Diese Leistungsdichten sind vergleichbar zu den hier gezeigten Experimenten bei der Anregung mit 266 nm. Das könnte ein Indiz dafür sein, dass die CuTUP-Aggregate eine deutlich geringere Leitfähigkeit besitzen, als z.B. TPPS₄. Um dieses genauer analysieren zu können, sind weitergehende Messungen zur photoinduzierten Leitfähigkeit von CuTUP-Aggregaten, u.a. mit *Kelvin probe force microscopy*, geplant.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. E. Haas. Antike Lichttheorien. *Archiv für Geschichte der Philosophie*, 20:345–86, 1907.
- [2] A. Einstein. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkts. *Ann. Phys.*, 17, 1905.
- [3] A. A. M. Farag. Optical absorption studies of copper phthalocyanine thin films. *Optics and Laser Technology*, 39:728–732, 2006.
- [4] Y.-S. Hsiao, W.-T. Whang, S.-C. Suen, J.-Y. Shiu, und C.-P. Chen. Morphological control of CuPc and its application in organic solar cells. *Nanotechnology*, 19:415603, 2008.
- [5] A. Ruivo, C. Gomes, A. Lima, M. L. Bothelo, R. Melo, A. Belchior, und A. P. de Matos. Gold nanoparticles in ancient and contemporary ruby glass. *J. Cult. Herit.*, 9:e134–e137, 2008.
- [6] C. Noguez. Surface plasmons on metal nanoparticles: The influence of shape and physical environment. *J. Phys. Chem.*, 111:3806–3819, 2007.
- [7] S. Agnihotri, S. Mukherji, und S. Mukherji. Size-controlled silver nanoparticles synthesized over the range 5-100 nm using the same protocol and their antibacterial efficacy. *RSC Adv.*, 4:3974, 2013.
- [8] W. Zhang, Q. Li, und M. Qiu. A plasmon ruler based on nanoscale photothermal effect. *Opt. Soc. Am.*, 21, 2012.
- [9] J. Zhao, L. J. Sherry, G. C. Schatz, und R. P. Van Duyne. Molecular plasmonics: Chromophore-plasmon coupling and single-particle nanosensors. *IEEE J. of selected Topics in Quantum Electronics*, 14:1418–1429, 2008.
- [10] H. J. Kim, S. H. Lee, A. A. Upadhye, I. Ro, M. I. Tejedor-Tejedor, M. A. Anderson, W. B. Kim, und G. W. Huber. Plasmon-enhanced photoelectrochemical water splitting with size-controllable gold nanodot arrays. *ACS Nano*, 8:10756–10765, 2014.
- [11] W. R. Erwin, A. Coppola, H. F. Zarick, P. Arora, K. J. Miller, und R. Bardhan. Plasmon enhanced water splitting mediated by hybrid bimetallic Au-Ag core-shell nanostructures. *Nanoscale*, 6:12626, 2014.

- [12] W. Hou und S. B. Cronin. A review of surface plasmon resonance-enhanced photocatalysis. *Adv. Funct. Mater.*, 23:1612–1619, 2013.
- [13] C. R. Li et al. Decahedral and icosahedral twin crystals of silver: Formation and morphology evolution. *J. Cryst. Growth*, 319:88–95, 2011.
- [14] L. D. Marks. Experimental studies of small particle structures. *Rep. Prog. Phys.*, 57:603–649, 1994.
- [15] J. G. Allpress und J. V. Sanders. The structure and orientation of crystals in deposits of metals on mica. *Surf. Sci.*, 7:1–25, 1967.
- [16] A. Volk et al. High resolution electron microscopy of Ag-clusters in crystalline and non-crystalline morphologies grown inside superfluid helium nanodroplets. *J. Chem. Phys.*, 138:214312, 2013.
- [17] F. Baletto, R. Ferrando, A. Fortunelli, F. Montalenti, und C. Mottet. Crossover among structural motifs in transition and noble-metal clusters. *J. Chem. Phys.*, 116:3856–3863, 2002.
- [18] C. Lemke, T. Leißner, S. Jauernik, A. Klick, J. Fiutowski, J. Kjelstrup-Hansen, H. G. Rubahn, und M. Bauer. Mapping surface plasmon polariton propagation via counter-propagating light pulses. *Opt. Soc. Amer.*, 20, 2012.
- [19] A. Kubo, N. Pontius, und H. Petek. Femtosecond microscopy of surface plasmon polariton wave packet evolution at the silver/vacuum interface. *Nano Lett.*, 7:470–475, 2007.
- [20] P. Kahl, S. Wall, C. Witt, C. Schneider, D. Bayer und A. Fischer, P. Melchior, M. Horn-von Hoegen, M. Aeschlimann, und F. J. Meyer zu Heringdorf. Normal-incidence photoemission electron microscopy (NI-PEEM) for imaging surface plasmon polaritons. *Plasmonics*, 9:1401–1407, 2014.
- [21] N. M. Buckanie, P. Kirschbaum, S. Sindermann, und F. J. Meyer zu Heringdorf. Interaction of light and surface plasmon polaritons in Ag islands studied by nonlinear photoemission microscopy. *Ultramicroscopy*, 130(49–53), 2013.
- [22] R. W. Wood. XLII. On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum. *Phil. Magaz. Series 6*, 4, 1902.
- [23] J. Homola. *Surface Plasmon Resonance Based Sensors*. Springer Verlag, 2006.
- [24] U. Kreibig. *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer Verlag, 1995.

- [25] S. A. Maier. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer-Verlag, 2007.
- [26] H. Raether. *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*. Springer-Verlag, 1986.
- [27] P. B. Johnson und R. W. Christy. Optical constants of the noble metals. *Phys. Rev. B*, 6:12, 1972.
- [28] J. M. Pitarke, V. M. Silkin, und P. M. Echenique. Theory of surface plasmons and surface-plasmon polaritons. *Rep. Prog. Phys.*, 70:1–87, 2007.
- [29] G. Mie. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Ann. Phys.*, 330:337–445, 1908.
- [30] nanoComposix. Silberkolloide. <http://nanocomposix.com/collections/silver>, 2016.
- [31] J. Scaiano, K. G. Stamplecoskie, und G. L. Hallet-Tapley. Photochemical norrish type i reaction as a tool for metal nanoparticle synthesis: importance of proton coupled electron transfer. *Chem. Commun.*, 48:4798–4808, 2012.
- [32] S. Raza, W. Yan, N. Stenger, M. Wubs, und N. A. Mortensen. Blueshift of the surface plasmon resonance in silver nanoparticles: substrate effects. *Opt. Soc. America*, 21, 2013.
- [33] C. Bostedt, E. Eremina, D. Rupp, M. Adolph, H. Thomas, M. Hoener, A. R. B. de Castro, J. Tiggesbäumker, K.-H. Meiwes-Broer, T. Laarmann, H. Wabnitz, E. Plönjes, R. Treusch, J. R. Schneider, und T. Möller. Ultrafast x-ray scattering of xenon nanoparticles: Imaging transient states of matter. *Phys. Rev. Lett.*, 108:093401, 2012.
- [34] C. Bohren und D. Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. John Wiley, 1982.
- [35] Daniela Rupp. *Ionization and plasma dynamics of single large xenon clusters in superintense XUV pulses*. Dissertation, TU Berlin, 2013.
- [36] W. Stöbel. *Fourieroptik*. Springer Verlag, 1993.
- [37] W. Lauterborn und T. Kurz. *Coherent Optics*. Springer Verlag, 2003.
- [38] D. Reinhard, B. D. Hall, und D. Ugarte und R. Monot. Size-independent fcc-to-icosahedral structural transition in unsupported silver clusters: An electron diffraction study of clusters produced by inert-gas aggregation. *Phys. Rev. B*, 55:7868, 1997.

- [39] J. M. Crowley und A. F. Moodie. The scattering of electrons by atoms and crystals: I. A new theoretical approach. *Acta Cryst.*, 10:609–619, 1957.
- [40] P. G. Self, M. A. O’Keefe, P. R. Buseck, und A. E. C. Spargo. Practical computation of amplitudes and phases in electron diffraction. *Ultramicroscopy*, 11:35–52, 1983.
- [41] A. R. Hare und G. R. Morison. Near-field soft x-ray diffraction modelled by the multislice method. *J. Mod. Opt.*, 41:31–48, 1994.
- [42] A. R. B. de Castro, E. Eremina, C. Bostedt, M. Hoener, H. Thomas, und T. Möller. Numerical simulation of small angle scattering (SAXS) for large atomic clusters. *J. Elec. Spect.*, 166-167:21–27, 2008.
- [43] L. Spieß, R. Schwarzer, H. Behnken, und G. Teichert. *Moderne Röntgenbeugung*. Teubner, 2005.
- [44] N. M. B. Neto et al. Reverse saturable absorption in 5,10,15,20-tetra(4-pyridyl)-21h,23h-porphyrin with ruthenium outlying complexes. *J. Braz. Chem. Soc.*, 17:1377–1382, 2016.
- [45] M. Gouterman. Spectra of porphyrins. *J. Molec. Spect.*, 6:138–163, 1961.
- [46] W. Simpson. On the theory of the π -electron system in porphines. *J. Chem. Phys.*, 17, 1949.
- [47] K. M. Kadish, K. M. Smith, und R. Guillard. *The Porphyrin Handbook*, volume 16. Academic Press, 2003.
- [48] S. J. Lind. *Spectroscopic and Computational Studies of Porphyrins Utilised in Photovoltaic Devices*. Dissertation, University of Otago, Dunedin, New Zealand, 2012.
- [49] V. N. Nemykin und R. G. Hadt. Interpretation of the UV-VIS spectra of the meso(ferrocenyl)-containing porphyrins using a TDDFT approach: Is Gouterman’s classic four-orbital model still in play? *J. Phys. Chem. A*, 114:12062–12066, 2010.
- [50] R. L. Ake und M. Gouterman. Porphyrins XIV. Theory for the luminescent state in VO, Co, Cu complexes. *Theoret. chim. Acta*, 15:20–42, 1969.
- [51] K. Ishii und Y. Kitagawa. Handbook of porphyrin science. *Worls Scientific*, 31-35, 2012.
- [52] D. F. Marsch und L. M. Mink. Microscale synthesis and electronic absorption spectroscopy of tetraphenylporphyrin H₂(TPP) and metalloporphyrins Zn(TPP) and Ni(TPP). *J. Chem. Educ.*, 73:1188–1190, 2012.

- [53] D. Dolphin. *The Porphyrins*, volume 3. Academic Press, 2016.
- [54] M. Kasha, H. R. Rawls, und M. El-Bayoumi. The exciton model in molecular spectroscopy. *Conf. paper: Eight European Congress on Molecular Spectroscopy*, 1965.
- [55] F. Würthner, T. E. Kaiser, und C. R. Saha-Möller. J-aggregates: From serendipitous discovery to supramolecular engineering of functional dye materials. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50:3376–3410, 2011.
- [56] K. Norland, A. Ames, und T. Taylor. *Photogr. Sci. Eng.*, 14:295–307, 1970.
- [57] S. Kirstein und H. Möhwald. Exciton band structures in 2D aggregates of cyanine dyes. *Adv. Mater.*, 7:460–463, 1995.
- [58] H. Bücher und H. Kuhn. Scheibe aggregate formation of cyanine dyes in monolayers. *Chem. Phys. Lett.*, 6:183–185, 1970.
- [59] A. S. Davydov. *JETP*, 18, 1948.
- [60] A. S. Davydov. The theory of molecular excitons. *Usp. Fiz. Nauk*, 82:393–448, 1964.
- [61] M. Schwoerer und H. C. Wolf. *Organische Molekulare Festkörper*. Wiley-VCH, 2012.
- [62] M. M. Yatskou, R. B. M. Koehorst, H. Donker, und T. J. Schaafsma. Spectroscopic properties of a self-assembled zinc porphyrin tetramer I. steady state optical spectroscopy. *J. Phys. Chem. A*, 105:11425–11431, 2001.
- [63] T. Yamaguchi, T. Kimura, H. Matsuda, und T. Aida. Macroscopic spinning chirality memorized in spin-coated films of spatially designed dendritic zinc porphyrin J-aggregates. *Angew. Chem.*, 43:6350–6355, 2004.
- [64] B. F. Abraham, B. F. Hoskins, D. M. Michail, und R. Robson. Assembly of porphyrin building blocks into network structures with large channels. *Nature*, 369:727–729, 1994.
- [65] Y. Kobuke und H. Miyaji. Supramolecular organization of imidazolylporphyrin to a slipped cofacial dimer. *J. Am. Chem. Soc.*, 116:4111–4112, 1994.
- [66] E. B. Fleischer, J. M. Palmer, T. S. Srivastava, und A. Chatterjee. Thermodynamic and kinetic properties of an iron-porphyrin system. *Am. Chem. Soc.*, 93:3162–3167, 1971.

- [67] M. C. Staniford, M. M. Lezhnina, und U. H. Kynast. Phthalocyanine blue in aqueous solutions. *RSC Adv.*, 5:3974, 2015.
- [68] H. Hertz. Über einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung. *Ann. Phys.*, 267, 1887.
- [69] S. Hüfner. *Photoelectron Spectroscopy*, volume 82. Springer Verlag, 1996.
- [70] W. Wallauer. *Bildpotenzialzustände von sauberen und adsorbatbedeckten Metalloberflächen*. Dissertation, LMU München, 1995.
- [71] P. Bloch. Preliminary investigation of the two-photon photoelectric effect. *J. Appl. Phys.*, 35, 1964.
- [72] R. H. Fowler. The analysis of photoelectric sensitivity curves for clean metals at various temperatures. *Phys. Rev.*, 38, 1931.
- [73] L. A. DuBridge. Theory of the energy distribution of photoelectrons. *Phys. Rev.*, 43, 1933.
- [74] J. H. Bechtel, W. L. Smith, und N. Blombergen. Two-photon photoemission from metals induced by picosecond laser pulses. *Phys. Rev. B*, 15, 1977.
- [75] M. Scharte, P. Porath, M. Aeshlimann, J. R. Krenn, H. Ditlbacher, F. R. Aussenegg, und A. Liebsch. Do Mie plasmons have a longer lifetime on resonance than off resonance? *Appl. Phys. B*, 73:305–310, 2001.
- [76] M. Rohmer, M. Bauer, T. Leissner, C. Schneider, A. Fischer, G. Niedner-Schatteburg, B. von Issendorff, und M. Aeshlimann. Time-resolved photoelectron nano-spectroscopy of individual silver particles: Perspectives and limitations. *Phys. Status Solidi B*, 247:1132–1138, 2010.
- [77] T. Streibel und R. Zimmermann. Resonance-enhanced multiphoton ionization mass spectrometry (REMPI-MS): Applications for process analysis. *Annu. Rev. Anal. Chem.*, 7:361–381, 2014.
- [78] D. C. Jacobs, R. J. Madix, und R. N. Zare. Reduction of 1 +1 resonance enhanced MPI spectra to population distributions: Application to the $\text{NO } a^2\sigma^+ - x^2\pi$ system. *J. Chem. Phys.*, 85:5469–5479, 1986.
- [79] D. C. Jacobs und R. N. Zare. Reduction of 1+1 resonance enhanced MPI spectra to populations and alignment factors. *J. Chem. Phys.*, 85:5457–5468, 1986.
- [80] E. Brüche. Elektronenmikroskopische Abbildung mit lichtelektrischen Elektronen. *Z. Phys.*, 86:448–450, 1933.

- [81] E. Bauer. A brief history of PEEM. *J. Elect. Spec.*, 185:314–322, 2012.
- [82] R. Könenkamp, R. C. Word, G. F. Rempfer, T. Dixon, L. Almaraz, und T. Jones. 5.4 nm spatial resolution in biological photoemission electron microscopy. *Ultramicrosc.*, 110:899–902, 2010.
- [83] D. Cahen und A. Kahn. Electron energetics at surfaces and interfaces: Concepts and experiments. *Adv. Mat.*, 15:271–277, 2003.
- [84] M. Cinchetti. *Time-of-Flight Two-Photon Photoemission Spectromicroscopy with Femtosecond Laser Radiation*. Dissertation, Universität Mainz, 2003.
- [85] M. J. J. Coenen, M. Cremers, D. den Boer, F. van den Bruele, T. Khoury, M. Sintic, M. J. Crossley, W. J. P. van Enkevort, B. L. M. Hendriksen, J. A. A. W. Elemans, und S. Speller. Little exchange at the liquid/solid interface: Defect-mediated equilibration of physisorbed porphyrin monolayers. *Chem. Commun.*, 47:9666–9668, 2011.
- [86] M. J. J. Coenen, D. den Boer, F. J. van den Bruele, T. Habets, K. A. A. M. Timmers, M. van der Maas, T. Khoury, D. Panduwina, M. J. Crossley, J. R. Reimers, W. J. P. van Enkevort, B. L. M. Hendriksen, J. A. A. W. Elemans, und S. Speller. Polymorphism in porphyrin monolayers: The relation between adsorption configuration and molecular conformation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15:12451–12458, 2013.
- [87] Michiel Coenen. *Combined scanning probe microscopy studies on self-assembled porphyrin monolayers*. Dissertation, Radboud Universiteit Nijmegen, 2013.
- [88] K. Raines et al. Three-dimensional structure determination from single view. *Nature Lett.*, 463:214–217, 2010.
- [89] R. Xu et al. Single-shot three-dimensional structure determination of nanocrystals with femtosecond x-ray free-electron laser pulses. *Nat. Comm.*, 5:4061, 2014.
- [90] Hanna Kolkman. *Gerichtete Streuung von Röntgenstrahlung an einzelnen Nanopartikeln*, Bachelorarbeit. 2015.
- [91] H. Hofmeister. Shape variations and anisotropic growth of multiply twinned nanoparticles. *Z. Kristallogr.*, 224:528–538, 2009.
- [92] C. Binns. Nanoclusters deposited on surfaces. *Surf. Sci. Rep.*, 44:1–49, 2001.

- [93] V. Popok, I. Barke, E. E. B. Campbell, und K.-H. Meiwes-Broer. Cluster-surface interaction: From soft landing to implantation. *Surf. Sci. Rep.*, 66:347–377, 2011.
- [94] T. Milek. *Modellierung der Selbstorganisation nanopartikulärer Systeme: Wachstum und Keimbildung von Zinkoxid- und Silbernano-partikeln*. Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2015.
- [95] Goldman. Landoldt-Börnstein - Gruppe 3 Kondensierte Materie, Silber. *Springer Materials*, 23C1, 2003.
- [96] S. Rasouli und M. T. Tavasolly. Analysis of the moiré pattern of moving periodic structures using reciprocal vector approach. *OPTICS 2011 Conference Series*, 350:012032, 2012.
- [97] V. M. Shalaev, C. Douketis, T. Haslett, T. Stuckless, und M. Moskovits. Two-photon electron emission from smooth and rough metal films in the threshold region. *Phys. Rev. B*, 53:11193–11206, 1995.
- [98] C. N. Berglund und W. E. Spicer. Photoemission studies of copper and silver: Experiment. *Phys. Rev.*, 136:1044–1064, 1964.
- [99] A. Gloskovskii, D. Valdaitsev, S. A. Nepijko, G. Schönhense, und B. Rethfeld. Coexisting electron emission mechanisms in small metal particles observed in fs-laser excited PEEM. *Surf. Sci.*, 601:4706–4713, 2007.
- [100] C. Wiemann, D. Bayer, M. Rohmer, M. Aeschlimann, und M. Bauer. Local 2PPE-yield enhancement in a defined periodic silver nanodisk array. *Surf. Sci.*, 601:4714–4721, 2007.
- [101] E. Knoessel, A. Hotzel, T. Hertel, M. Wolf, und G. Ertl. Dynamics of photoexcited electrons in metals studied with time-resolved two-photon photoemission. *Surf. Sci.*, 368:76–81, 1996.
- [102] M. Bauer und M. Aeschlimann. Dynamics of excited electrons in metals, thin films and nanostructures. *J. Elect. Spectr.*, 124:225–243, 2002.
- [103] N. G. Bastus, J. Piella, und V. Puentes. Quantifying the sensitivity of multipolar (dipolar, quadrupolar, and octapolar) surface plasmon resonances in silver nanoparticles: The effect of size, composition, and surface coating. *Langmuir*, 32:290–300, 2016.
- [104] M. Hanif, R. R. Juluri, M. Chirumamilla, und V. N. Popok. Poly(methyl methacrylate) composites with size-selected silver nanoparticles fabricated using cluster beam technique. *J. Polym. Sci.*, 54:1152–1159, 2016.

- [105] D. Bayer, C. Wiemann, O. Gaier, M. Bauer, und M. Aeschlimann. Time-resolved 2PPE and time-resolved PEEM as a probe of LSP's in silver nanoparticles. *J. Nanomat.*, 2008.
- [106] J. Gong, R. Dai, Z. Wang, und Z. Zhang. Thickness dispersion of surface plasmon of Ag nano-thin films: Determination by ellipsometry iterated with transmittance method. *Nat. Sci. Rep.*, 5, 2015.
- [107] M.-S. Liao und S. Scheiner. Electronic structure and bonding in metal porphyrins, metal=Fe, Co, Ni, Cu, Zn. *J. Chem. Phys.*, 117:205–219, 2002.
- [108] F. Evangelista, V. Carravetta, G. Stefani, B. Jansik, M. Alagia, S. Stranges, und A. Ruocco. Electronic structure of copper pthalocyanine: An experimental and theoretical study of occupied and unoccupied levels. *J. Chem. Phys.*, 126:124709, 2007.
- [109] S. C. Khandelwal und J. L. Roebber. The photoelectron spectra of tetraphenylporphyrine and some metallotetraphenylporphyrins. *Chem. Phys. Lett.*, 34:355–359, 1975.
- [110] K. Seki. Ionization energies of free molecules and molecular solids. *Mol. Cryst. Liq. Chryst.*, 171:255–270, 1989.
- [111] A. Tanaka, L. Yan, N. J. Watkins, und Y. Gao. Femtosecond time-resolved two-photon photoemission study of organic semiconductor copper pthalocyanine film. *J. Elect. Spectr. and Rel. Phen.*, 144:327–329, 2005.
- [112] N. Sato, K. Kimura, und H. Inokushi. Ionization potential of anhydrous ferrocyclochrome c_3 . *Chem. Phys. Lett.*, 73:35–37, 1980.
- [113] K. Ertel, U. Kohl, J. Lehmann, M. Merschdorf, W. Pfeiffer, A. Thon, S. Voll, und G. Gerber. Time-resolved two-photon photoemission spectroscopy of Ag nanoparticles on HOPG. *Appl. Phys. B*, 68:439–445, 1999.
- [114] H. Behle. *Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen an Molekülaggregaten*. Universität Rostock, Bachelorarbeit, 2014.
- [115] G. D. Hale, S. J. Oldenburg, und N. J. Halas. Observation of triplet exciton dynamics in conjugated polymer films using two-photon photoelectron spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 55, 1997.
- [116] S. Kera, H. Yamane, I. Sakuragi, K.K. Okudaira, und N. Ueno. Very narrow photoemission bandwidth of the highest occupied state in a copper-phthalocyanine monolayer. *Chem. Phys. Lett.*, 364:92–98, 2002.

- [117] M. V. Rivas, L. P. M. De Leo, M. Hamer, R. Carballo, und F. J. Williams. Self-assembled monolayers of disulfide Cu porphyrins on Au surfaces: Adsorption induced reduction and demetalation. *ACS Langmuir*, 27:10714–10721, 2011.
- [118] S. Konishi, M. Hoshino, und M. Imamura. Luminescence of the copper porphyrin aggregate. *Chem. Phys. Lett.*, 94:267–269, 1982.
- [119] M.-H. Ha-Thi, N. Shafizadeh, L. Poisson, und B. Soep. An efficient indirect mechanism for the ultrafast intersystem crossing in copper porphyrins. *J. Phys. Chem. A*, 117:8111–8118, 2013.
- [120] X. Liu, Y. Zhan, S. Braun, F. Li, und M. Fahlmann. Interfacial electronic properties of pentacene tuned by amolecular monolayer of C_{60} . *Phys. Rev. B*, 80(115401), 2009.
- [121] N. M. Buckanie und F. J. Meyer zu Heringdorf. Exciton sensitive microscopy of anthracene monolayers on Si(111). *Org. Electron.*, 10:446–452, 2009.
- [122] G. A. Schick, I. C. Schreiman, R. W. Wagner, J. S. Lindsey, und D. F. Bocian. Spectroscopic characterization of porphyrin monolayer assemblies. *J. Am. Chem. Soc.*, 111:1344–1350, 1988.
- [123] I.-W. Hwang, H. S. Cho, D. H. Jeong, D. Kim, A. Tsuda, T. Nakamura, und A. Osuka. Photophysical properties of a three-dimensional zinc(ii) porphyrin box. *J. Phys. Chem. B*, 107:9977–9988, 2003.
- [124] A. A. Sinelshchikova et al. Unusual formation of a stable 2D copper porphyrin network. *Inorg. Chem.*, 52:999–1008, 2013.
- [125] N. M. Romanov und I .B. Zakharova. Composition and the structure of thin films based on metal porphyrin complexes. *St. Petersburg Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics*, 2016.
- [126] Y. Xiao, Y. Li, M. Zhang, F.-X. Wang, und G.-B. Pan. Single-crystal copper-phthalocyanine by a solvent evaporation method. *Chem. Lett.*, 40:544–545, 2011.
- [127] M. Asano, Y. Kaizu, und H. Kobayashi. The lowest excited states of copper porphyrins. *Chem. Phys.*, 89:6567–6576, 1988.
- [128] R. A. Cheville, R. D. Averitt, und N. J. Halas. Ultrafast large dynamic range spectroscopy. *Opt. Commun.*, 110:327–333, 1994.

- [129] X. Yan und D. Holten. Effects of temperature and solvent on excited-state deactivation of copper(II)octaethyl- and tetraphenylporphyrin: Relaxation via a ring-to-metal charge-transfer excited state. *J. Phys. Chem.*, 92:5982–5986, 1988.
- [130] M. Gouterman, R. Mathies, und B. E. Smith. Porphyrins. XIX. trip-doublet and quartet luminescence in Cu and VO complexes. *J. Chem. Phys.*, 52:3795–3802, 1970.
- [131] K. L. Cunningham, K. M. McNett, R. A. Pierce, K. A. Davis, H. H. Harris, D. M. Falck, und D. R. McMillin. EPR spectra, luminescence data, and radiationless decay processes of copper(II) porphyrins. *Inorg. Chem.*, 36:608–613, 1997.
- [132] C. K. Riley, E. A. Muller, B. E. Feldman, C. M. Cross, K. L. Van Aken, D. E. Johnston, Y. Lu, A. T. Johnson, J. C. de Paula, und W. F. Smith. Effects of O₂, Xe, and gating on the photoconductivity and persistent photoconductivity of porphyrin nanorods. *J. Phys. Chem. C*, 114:19227–19233, 2010.
- [133] A. P. Schall, P. Iavicoli, Z. J. Qi, J. Menko, Y. Lu, M. Linares, J. C. de Paula, D. B. Amabilino, A. T. Johnson, und W. F. Smith. Photoconductivity of nanofilaments that are self-assembled from a porphyrin with long alkyl-chain substituents. *Phys. Chem. C*, 119:26154–26163, 2015.
- [134] A. D. Schwab, D. E. Smith, B. Bond-Watts, D. E. Johnston, J. Hone, A. T. Johnson, J. C. de Paula, und W. F. Smith. Photoconductivity of self-assembled porphyrin nanorods. *Nano Lett.*, 4:1261–1265, 2004.
- [135] X. Zhang, J. Jie, W. zhang, C. Zhang, L. Luo, Z. he, X. Zhang, W. Zhang, C. Lee, und S. Lee. Photoconductivity of a single small-molecule organic nanowire. *Adv. Mater.*, 20:2427–2432, 2008.
- [136] P. E. Hänninen, E. Soini, und S. W. Hell. Continious wave excitation two-photon fluorescence microscopy. *J. of Micr.*, 176:222–225, 1994.
- [137] P. E. Hänninen, M. Schrader, E. Soini, und S. W. Hell. Two-photon excitation fluorescence microscopy usinig a semiconductor laser. *Bioimaging*, 3(70-75), 1995.
- [138] Y. Stepanenko M. Drobizhev and, Y. Dzenis, A. Karotki, A. Rebane, P. Taylor, und H. L. Anderson. Understanding strong two-photon absorption in π -conjugated porphyrin dimers via double-resonance enhancement in a three-level model. *JACS*, 126:15352–15353, 2004.

- [139] M. Drobizhev, Y. Stepanenko, A. Rebane, C. J. Wilson, T. E. O. Screen, und H. L. Anderson. Strong cooperative enhancement of two-photon absorption in double-strand conjugated porphyrin ladder arrays. *JACS*, 128:12432–12433, 2006.
- [140] O. Varnavski et al. Compact self-assembled porphyrin macrocycle: Synthesis, cooperative enhancement, and ultrafast response. *JPCC*, 118:28474–28481, 2014.
- [141] M. Kasha. Paths of molecular excitation. *Radiat Res 2(Suppl)*, pages 243–275, 1960.
- [142] Lukas Rathje. *Korrelierte Mikroskopie von nanostrukturierten Molekülaggregaten für Energietransfer-Studien*. Universität Rostock, Staatsexamen, 2014.
- [143] S. Kera und N. Ueno. Photoelectron spectroscopy on the charge reorganization energy and small polaron binding energy of molecular film. *J. Elect. Spect.*, 204:2–11, 2015.
- [144] F. Kronast, R. Ovsyannikov, A. Kaiser, C. Wiemann, S.-H. Yang, D. E. Bürgler, R. Schreiber, F. Salmassi, P. Fischer, H. A. Dürr, C. M. Schneider, W. Eberhardt, und C. S. Fadley. Depth-resolved soft x-ray photoelectron emission microscopy in nanostructures via standing-wave excited photoemission. *Appl. Phys. Lett.*, 93:243116, 2008.
- [145] A. X. Gray. Future directions in standing wave photoemission. *J. Elect. Spect.*, 195:399–408, 2014.
- [146] D. E. Jesson, K. M. Pavlov, M. J. Morgan, und B. F. Usher. Imaging surface topography using Lloyds mirror in photoemission electron microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 99:016103, 2007.
- [147] W. X. Tang, D. E. Jesson, K. M. Pavlov, M. J. Morgan, und B. F. Usher. Ga droplet morphology on GaAs(001) studied by Lloyd’s mirror photoemission electron microscopy. *J. Phys.: Condens. Matter*, 21:314022, 2009.
- [148] M. M. El-Nahass, A. A. M. Farag, M. El-Metwally, F. S. H. Abu-Samaha, und E. Elesh. Structural, absorption and dispersion characteristics of nanocrystalline copper tetraphenyl porphyrin thin films. *Synth. Materials*, 195:110–116, 2014.
- [149] Hannes Hartmann. Konstruktion und Charakterisierung einer UHV-Anlage zur größenselektierten Deposition von geladenen Nanoteilchen. Diplomarbeit, Universität Rostock, 2011.

- [150] Ralf-Peter Methling. *Erzeugung und Untersuchung von Nanoteilchen aus der Clusterquelle ACIS*. Dissertation, Universität Rostock, 2004.
- [151] Johannes Passig. Charakterisierung und Optimierung der Nanoteilchenemission aus der ACIS. Diplomarbeit, Universität Rostock, 2005.
- [152] Christian Schümann. Optimierung von Methoden zur Herstellung wohldefinierter Nanocluster-Verteilungen auf Oberflächen. Diplomarbeit, Universität Rostock, 2010.
- [153] Kristian Sell. *Electronic and structural properties of deposited silver nanoparticles: a STM and GISAXS study*. Dissertation, Universität Rostock, 2010.
- [154] J. Passig, K.-H. Meiwes-Broer, und J. Tiggesbäumker. Collimation of metal nanoparticle beams using aerodynamic lenses. *Rev. Sci. Instrum.*, 77:093304, 2006.
- [155] K.-H. Meiwes-Broer. *Metal clusters at surfaces: structure, quantum properties, physical chemistry*. Springer Verlag, 2000.
- [156] M. J. Lisowski. *Elektronen- und Magnetisierungsdynamik in Metallen untersucht mit zeitaufgelöster Photoemission*. Dissertation, Freie Universität Berlin, 2005.
- [157] Aleksej Friedrich. Lichtinduzierte Dynamik photokatalytischer Systeme. Diplomarbeit, Universität Rostock, 2012.
- [158] A. B. Djurisic und E. H. Li. Optical properties of graphite. *J. Appl. Phys.*, 85:7404–7410, 1999.
- [159] E. Pedersoli et al. Evidence of vectorial photoelectric effect on copper. *App. Phys. Lett.*, 87:08112, 2005.
- [160] J. W. Weber, V. E. Calado, und M. C. M. van de Sanden. Optical constants of graphene measured by spectroscopic ellipsometry. *Appl. Phys. Lett.*, 97:091904, 2010.

EIGENE PUBLIKATIONEN

- [HH1] H. Hartmann, I. Barke, A. Friedrich, P.-A. Plötz, O. S. Bokareva, M. Bahrami, K. Oldenburg, J. A. A. W. Elemans, R. Irsig, K.-H. Meiwes-Broer, O. Kühn, S. Lochbrunner und S. Speller. Mapping long-lived dark states in copper porphyrin nanostructures. *J. Phys. Chem. C*, 120:16977–16984, 2016.
- [HH2] S. Bartling, C. Yin, I. Barke, K. Oldenburg, H. Hartmann, V. von Oeynhausen, M.-M. Pohl, K. Houben, E.C. Tyo, S. Seifert, P. Lievens, K.-H. Meiwes-Broer und S. Vajda. Pronounced size dependence in structure and morphology of gas-phase produced, partially oxidized cobalt nanoparticles under catalytic reaction conditions. *ACS Nano*, 9:5984, 2015.
- [HH3] P. Fojan, M. Hanif, S. Bartling, H. Hartmann, I. Barke und V.N. Popok. Supported silver clusters as nanoplasmonic transducers for protein sensing. *Sens. Actuators, B* 212:377, 2015.
- [HH4] I. Barke, H. Hartmann, D. Rupp, L. Flückiger, M. Sauppe, M. Adolph, S. Schorb, C. Bostedt, R. Treusch, C. Peltz, S. Bartling, T. Fennel, K.-H. Meiwes-Broer und T. Möller. The 3D-architecture of individual free silver nanoparticles captured by x-ray scattering. *Nat. Comm.*, 2015.
- [HH5] H. Hartmann, V. N. Popok, I. Barke, V. von Oeynhausen und K.-H. Meiwes-Broer. Design and capabilities of an experimental setup based on magnetron sputtering for formation and deposition of size-selected metal clusters on ultra-clean surfaces. *Rev. Sci. Instrum.*, 83:073304, 2012.
- [HH6] R. Mahnke, H. Hartmann und L. Schimansky-Geier. *Irreversible Prozesse und Selbstorganisation, Kapitel: Keimbildung in übersättigten Gasen und überfüllten Autobahnen*. Logos Verlag, Berlin, 2006.

EIGENE PRÄSENTATIONEN

Vorträge

- 2015 Clustertreffen, Lindow
The shape of individual free Ag nanoparticles determined by single-shot soft x-ray scattering.
- 2015 Deutsche Physikalische Gesellschaft: Spring Meeting, Berlin
Excitation processes in copper porphyrin aggregates studied by multi-photon Photoemission Electron Microscopy (PEEM).
- 2015 Workshop of the Department Life Light & Matter, Rostock
3D-structure of individual free silver nanoparticles investigated by x-ray scattering.
- 2014 Workshop SFB 652, Rostock
Spatially resolved photoemission studies of organic and metallic nanostructures.
- 2014 Wissenschaftswettbewerb: Rostock's Eleven, Rostock
Platonische Körper in der Nanowelt.
- 2014 Workshop of the Department Life Light & Matter, Rostock
Interaction of metal nanoparticles with organic molecules.
- 2011 Graduiertenkolleg SFB 652, Rostock
Spatial resolved investigations of plasmon enhanced photoemission from metal clusters on surfaces.
- 2011 Fakultätspreis der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Rostock, Rostock
Konstruktion und Charakterisierung einer UHV-Anlage zur Deposition von grö ßenselektierten Nanoteilchen.
- 2006 Summer School: Stochastic Processes, Güstrow
Drunken sailor.

Poster

- 2016 Deutsche Physikalische Gesellschaft: Spring Meeting, Regensburg
Long-lived excited states in porphyrin nanostructures.
- 2015 International conference on Correlation Effects in Radiation Fields (CERF), Rostock
Shape of individual free Ag nanoparticles captured by free electron laser scattering.
- 2014 LEEM/PEEM IX, Berlin
Copper-porphyrin aggregates studied by PEEM.
- 2014 Cluster Surface Interaction, Varese (Italien)
The shape of individual free Ag nanoparticles determined by free electron laser scattering.
- 2014 Deutsche Physikalische Gesellschaft: Spring Meeting, Dresden
Molecular aggregates for Photoemission Electron Microscopy (PEEM).
- 2014 Workshop of the Department Life Light & Matter, Rostock
Spatially resolved photoemission from nanoparticles and molecular aggregates.
- 2014 Workshop of the Department Life Light & Matter, Rostock
The shape of individual free Ag nanoparticles determined by free electron laser scattering.
- 2013 Deutsche Physikalische Gesellschaft: Spring Meeting, Regensburg
Interactions of metal clusters with organic molecules: Optical spectroscopy and current setup of a Photoemission Electron Microscope.
- 2012 ISSPIC XVI, Leuven (Belgien)
Optical properties of silver and copper nanoparticles for photocatalytic systems.
- 2012 Deutsche Physikalische Gesellschaft: Spring Meeting, Berlin
Investigations of silver and copper nanoparticles for photocatalysis.
- 2011 FOCUS PEEM Workshop, Huenstetten-Kesselbach
Ultra-high vacuum cluster deposition for in-situ RHEED studies.
- 2011 Deutsche Physikalische Gesellschaft: Spring Meeting, Dresden
Ultra-high vacuum cluster deposition for in-situ RHEED studies.
- 2010 Cluster Surface Interaction, Sratford-on-Avon (England)
A Compact magnetron cluster source for in-situ RHEED studies.